Supplemento ordinario alla «Gazzetta Ufficiale» n. 180 del 5 agosto 1986 - Serie generale

Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I (70%)

GAZZETTA UFFICIALE

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA **Roma - Martedì, 5 agosto 1986** SI PUBBLICA NEL POMERIGGIO DI TUTTI I GIORNI MENO I FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI - VIA ARENULA 70 - 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 85081

N. 66

MINISTERO
DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO MINISTERIALE 24 marzo 1986.

Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti.

SOMMARIO

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

METODI UFFICIALI DI ANALISI

Parte seconda - METODI DI ANALISI NAZIONALI:

LEGGI E DECRETI

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO MINISTERIALE 24 marzo 1986.

Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti.

IL MINISTRO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DI CONCERTO CON

I MINISTRI DELLE FINANZE, DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO E DELLA SANITÀ

Visti l'art. 43 del regio decreto-legge 15 ottobre 1925, n. 2033, convertito nella legge 18 marzo 1926, n. 562, riguardante la repressione delle frodi nella preparazione e nel commercio di sostanze di uso agrario e di prodotti agrari e l'art. 108 del regolamento per la esecuzione dello stesso regio decreto-legge, approvato con regio decreto 1° luglio 1926, n. 1361, i quali prescrivono che le analisi occorrenti in applicazione delle norme contenute nel regio decreto-legge e nel regolamento suddetti dovranno essere eseguite, dai laboratori incaricati, con i metodi prescritti da questo Ministero, di concerto con quelli delle finanze e della sanità;

Vista la legge 19 ottobre 1984, n. 748, pubblicata nella *Gazzetta Ufficiale* n. 305 del 6 novembre 1984, concernente nuove norme per la disciplina dei fertilizzanti;

Viste le direttive comunitarie n. 77/535/CEE della Commissione del 22 giugno 1977, pubblicata nella *Gazzetta Ufficiale* delle Comunità europee n. L 213 del 22 agosto 1977, e n. 79/138/CEE della Commissione del 14 dicembre 1978, pubblicata nella *Gazzetta Ufficiale* delle Comunità europee n. L 39 del 14 febbraio 1979, concernenti il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di campionatura e di analisi dei concimi;

Visti i decreti ministeriali 1° marzo 1965, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 132 del 28 maggio 1965 e 10 settembre 1974, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 254 del 30 settembre 1974, concernenti «Metodi ufficiali di analisi per i concimi»;

Ritenuto necessario adottare le opportune disposizioni per uniformare le norme nazionali a quelle delle citate direttive comunitarie n. 77/535/CEE e n. 79/138/CEE;

Ritenuto altresì necessario aggiornare i metodi di analisi di cui ai citati decreti ministeriali 1° marzo 1965 e 10 settembre 1974;

Considerato che i metodi di analisi in questione vengono adottati da tutti gli istituti e laboratori dipendenti o vigilati dallo Stato, perché le analisi da essi compiute risultino uniformi nei procedimenti e nei risultati;

Sentito il parere della commissione per l'aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi, sottocommissione fertilizzanti, di cui al decreto ministeriale 23 settembre 1978, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 23 del 24 gennaio 1979;

Decreta:

Art. 1.

Sono approvati i «Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti» descritti nell'allegato al presente decreto.

Art. 2.

Sono abrogati i decreti ministeriali 1° marzo 1965 e 10 settembre 1974 concernenti "Metodi ufficiali di analisi per i concimi».

Il presente decreto sarà pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

Roma, addì 24 marzo 1986

Il Ministro dell'agricoltura e delle foreste
PANDOLFI

Il Ministro delle finanze
VISENTINI

Il Ministro dell'industria, del commercio e dell'artigianato
ALTISSIMO

Il Ministro della sanità
DEGAN

METODI UFFICIALI DI ANALISI

PARTE PRIMA

Metodi di analisi C.E.E.

MODO DI PRELEVAMENTO DEI CAMPIONI PER IL CONTROLLO DEI FERTILIZZANTI (CONCIMI, AMMENDANTI E CORRETTIVI ALLO STATO SOLIDO).

INTRODUZIONE

Un corretto campionamento è una operazione difficile che richiede la più grande cura. La necessità di ottenere un campione sufficientemente rappresentativo per i controlli ufficiali dei fertilizzanti non può perciò essere sottovalutata.

Il metodo di campionamento descritto deve essere applicato esattamente con la maggior accuratezza, da parte di personale specializzato esperto nelle procedure convenzionali di campionamento.

1. SCOPO E CAMPO D'APPLICAZIONE

I campioni destinati ai controlli ufficiali dei fertilizzanti, al fine di accertarne la qualità e la composizione, vengono prelevati in conformità delle modalità sotto indicate. Essi sono da considerarsi rappresentativi delle partite campionate.

2. AGENTI PRELEVATORI AUTORIZZATI

I campioni vengono prelevati da agenti specializzati appositamente designati dagli Stati membri.

3. DEFINIZIONI

Partita da campionare : quantità di prodotti costituente una unità e avente caratteristiche presunte uniformi.

C a m p i o n e   e l e m e n t a r e : quantità prelevata da un punto della partita.

C a m p i o n e   g l o b a l e : insieme di campioni elementari prelevati da una stessa partita.

C a m p i o n e   r i d o t t o : parte rappresentativa del campione globale, ottenuta mediante riduzione di quest'ultimo.

C a m p i o n e   f i n a l e : parte rappresentativa del campione ridotto.

4. STRUMENTI

4.1. Gli strumenti necessari per il prelevamento devono essere costruiti con materiali che non possano influenzare le caratteristiche dei prodotti da campionare.

4.2. Strumenti raccomandati per il campionamento dei concimi solidi

4.2.1. Campionamento manuale

4.2.1.1. Pala a fondo piatto e a bordi laterali verticali.

4.2.1.2. Sonda a lungo setto o a partizioni. Le dimensioni della sonda devono essere adeguate alle caratteristiche della partita (profondità del recipiente, misure del sacco, ecc.) ed alla dimensione delle particelle costituenti il fertilizzante. (Vedere descrizione della sonda(*).

4.2.2. Campionamento meccanico

Dispositivi meccanici autorizzati possono essere utilizzati per il campionamento di fertilizzanti in movimento.

4.2.3. Divisore

Per i prelevamenti elementari, nonchè per la preparazione dei campioni ridotti e dei campioni finali, possono essere utilizzati strumenti per dividere i campioni in parti approssimativamente uguali.

5. REQUISITI QUANTITATIVI

5.1. Partita da campionare

La dimensione della partita deve essere tale da consentire il prelievo di campioni in ogni sua parte.

5.2. Campioni elementari

5.2.1. Fertilizzanti alla rinfusa	Numero minimo dei campioni elementari
5.2.1.1. Partite di peso non superiore a 2,5 tonnellate :	7.

5.2.1.2.	Partite di peso superiore a 2,5 tonnellate ma non superiore a 80 tonnellate :	√ di 20 volte il numero di tonnellate costituenti la partita da campionare (1)
5.2.1.3.	Partite superiori a 80 tonnellate :	40.
5.2.2.	Fertilizzanti imballati	<u>Numero minimo di imballaggi da campionare</u> (2)
5.2.2.1.	<u>Imballaggi di contenuto superiore a 1 chilogrammo</u>	
5.2.2.1.1.	Partite inferiori a 5 imballaggi :	tutti gli imballaggi
5.2.2.1.2.	Partite da 5 a 16 imballaggi :	4.
5.2.2.1.3.	Partite da 17 a 400 imballaggi :	√ del numero di imballaggi costituenti la partita da campionare (1)
5.2.2.1.4.	Partite superiori a 400 imballaggi	20.
5.2.2.2.	<u>Imballaggi di contenuto non superiore a 1 chilogrammo</u>	4.

5.3. <u>Campione globale</u>

E' richiesto un solo campione globale per partita. Il peso totale dei campioni elementari destinati a costituire il campione globale non può essere inferiore ai seguenti quantitativi :

5.3.1.	<u>Fertilizzanti alla rinfusa</u>:	4 chilogrammi
5.3.2.	<u>Fertilizzanti imballati</u>	4 chilogrammi

(1) Se il risultato è un numero decimale si arrotonderà al numero intero superiore .

(2) Per gli imballaggi non superiori ad un chilogrammo, il contenuto di un imballaggio costituisce un prelievo elementare .

5.3.2.1. Imballaggi di contenuto superiore a 1 chilogrammo: 4 chilogrammi.

5.3.2.2. Imballaggi di contenuto non superiore a 1 chilogrammo: peso del contenuto di 4 imballaggi di origine

5.4. Campioni finali

Dopo riduzione, se necessaria, si ottengono dal campione globale campioni finali. E' richiesta l'analisi di almeno un campione finale. La massa del campione finale, destinato all'analisi, non può essere inferiore a 500 grammi.

6. ISTRUZIONI RELATIVE AI PRELIEVI, ALLA FORMAZIONE E AL CONDIZIONAMENTO DEI CAMPIONI

6.1. Generalità

Prelevare e formare i campioni con tutta la rapidità possibile prendendo le precauzioni necessarie per assicurarsi che il campione sia rappresentativo Le superfici, i recipienti e gli strumenti impiegeti devono essere puliti ed asciutti.

6.2. Campioni elementari

I campioni elementari sono da prelevarsi a caso dal complesso della partita. I loro pesi dovranno essere approssimativamente uguali.

6.2.1. Fertilizzanti alla rinfusa

DIvidere simbolicamente la partita in parti approssimativamente uguali. Scegliere a caso un numero di parti corrispondente al numero di campioni elementari di cui al punto 5.2. e prelevare almeno un campione da ciascuna parte.

Quando, nel caso dei fertilizzanti alla rinfusa, non sia possibile ottemperare a quanto prescritto al punto 5.1, il campionamento dovrà essere effettuato sulla partita in movimento, durante il carico o lo scarico. In questo caso i campioni elementari dovranno essere prelevati a caso sulle parti divise simbolicamente come detto sopra, durante la "movimentazione".

6.2.2. Fertilizzanti imballati

Prelevare da tutti gli imballaggi da campionare, secondo quanto indicato al punto 5.2., una parte del loro contenuto. Eventualmente vuotare separatamente gli imballaggi.

6.3. Formazione dei campioni globali

Riunire i campioni elementari per costituire un solo campione globale.

6.4. Formazione dei campioni finali

Mescolare con cura ciascun campione globale per ottenere un campione omogeneo(1)Se necessario, ridurre il campione globale a due chilogrammi (campione ridotto) con l'aiuto, eventualmente, di un divisore meccanico o con il metodo della suddivisione in quarti. Formare quindi quattro campioni finali di peso approssimativamente uguale e rispondenti ai requisiti quantitativi di cui al punto 5.4.
Introdurre ciascun campione in un recipiente idoneo pulito, asciutto ed a tenuta ermetica. Prendere tutte le precauzioni necessaria per evitare qualsiasi modifica delle caratteristiche del campione.

7. CONDIZIONAMENTO DEI CAMPIONI FINALI

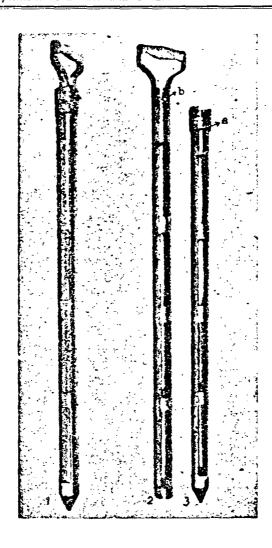
Sigillare ed etichettare i recipienti o le confezioni (l'etichetta deve essere incorporata nel sigillo) in modo che non possano essere aperti senza violare il sigillo.

8. VERBALI DEL CAMPIONAMENTO

Per ogni operazione di campionamento deve essere redatto un verbale , secondo quanto previsto dall'art.105 regio decreto 1°luglio 1926, n. 1361, regolamento per la esecuzione del regio decreto legge 15.10.1925, n. 2033, convertito in legge con la legge 18 marzo 1926, n. 562,che permetta di identificare senza equivoci la partita campionate

9. DESTINAZIONE DEI CAMPIONI

Per ciascuna partita trasmettere nel più breve tempo tre campioni finali al laboratorio incaricato dell'analisi con una copia del verbale di prelevamento,riportante,tra l'altro,le indicazioni necessarie all'analisi stessa. Il quarto campione viene lasciato al detentore della merce.

(1) se necessario,schiacciare i grumi,togliendoli eventualmente dalla massa e riunendo quindi il tutto.

(*) SONDA PER IL PRELIEVO DEI CAMPIONI DI FERTILIZZANTI

La sonda nel suo insieme si presenta come un'asta cilindrica cava di cm 92 compresa l'impugnatura e la punta di fondo (1) e consta di 2 tubi concentrici di lamiera in acciaio inossidabile di mm.1 di spessore. Il più esterno (3), lungo cm. 75, termina in basso con una punta acuta ed in alto con un robusto manicotto metallico con apertura laterale a gancio. Sul fianco, allineate, porta 4 aperture rettangolari di cm. 15 x 2,5.

Il tubo interno (2), lungo cm. 80 per 4 di diametro, è chiuso in basso con tappo ed in alto porta una manopola o gruccia per la impugnatura fermata al tubo con vite a testa sporgente.

Sul fianco del tubo interno sono allineate 4 aperture rettangolari di cm. 15 x 2,5 disposte come le precedenti, ma con margine laterale tagliente e fra l'una e l'altra, il tubo è diviso in 4 caselle.

Quando questo tubo è introdotto in quello esterno e la vite sporgente è penetrata nella fessura del manicotto del tubo esterno, se si gira la manopola in modo di agganciarlo, le fessure dei due tubi non corrispondono e la sonda è chiusa.

Introdotta così la sonda nel sacco posto verticalmente e raggiunto il fondo, si gira la manopola in modo da aprire la sonda per facilitare la caduta del fertilizzante nelle caselle, poi si chiude e si estrae.

Le singole porzioni di fertilizzante delle caselle rappresentano fedelmente il contenuto del sacco lungo la direzione del sondaggio e, di conseguenza, quello di tutto il sacco.

1) - Sonda chiusa pronta per essere introdotta nel sacco.

2) - Tubo interno : b) vite a testa sporgente.

3) - Tubo esterno : a) manicotto con apertura laterale.

OSSERVAZIONI GENERALI

Materiale di laboratorio

Nella descrizione dei metodi, la vetreria ed il materiale di laboratorio di dotazione normale non sono stati precisati, eccezion fatta per la vetreria tarata.

In linea generale la vetreria usata dovrà essere ben pulita, soprattutto quando le determinazioni effettuate si riferiscono a piccole quantità di elemento da dosare.

Prove di controllo

Prima delle analisi, è necessario controllare il buon funzionamento dell'apparecchiatura e l'esecuzione corretta della tecnica analitica analizzando dei composti chimici a composizione teorica ben definita (ad esempio: solfato ammonico, fosfato monopotassico, ecc.)

Tuttavia i concimi analizzati possono contenere composti chimici capaci di interferire nell'analisi se la tecnica analitica non è seguita rigorosamente : in più, un certo numero di determinazioni sono strettamente convenzionali e relative a prodotti di composizione chimica complessa.

Perciò si raccomanda, nei limiti di disponibilità del Laboratorio, di utilizzare per le prove di controllo, campioni di riferimento di composizione e di specificazione ben definite.

METODO 1

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER ANALISI

1. OGGETTO

Il presente documento ha per oggetto di fissare un metodo di preparazione del campione, a partire dal campione finale.

2. PRINCIPIO

La preparazione del campione per analisi, a partire dal campione finale, consta di una serie di operazioni, generalmente setacciature, macinazioni ed omogeneizzazione, condotte in modo da ottenere che;
- la più piccola pesata prevista dai metodi di analisi sia rappresentativa del campione finale,
- la finezza del campione non possa essere stata mo-

dificata dalla preparazione al punto di alterare sensibilmente le varie solubilità nei differenti reattivi estraenti.

3. APPARECCHIATURA

Divisore di campioni (facoltativo).

Setacci con apertura delle maglie di 0,2 mm 1 0,5 mm.

Vasetti da 250 ml a chiusura ermetica.

Mortaio di porcellana con pestello o "mulino meccanico".

4. SCELTA DEL TRATTAMENTO DA EFFETTUARE

N o t a p r e v e n t i v a :

Se il prodotto è adatto, si può conservare solo una parte rappresentativa del campione finale,

4.1. Campioni finali che non debbono essere macinati

Nitrato di calcio, nitrato di calcio e magnesio, nitrato di sodio, nitrato del Cile, calciocianamide, calcio cianamide nitrata, solfato d'ammonio, nitrato di ammonio a titolo in azoto superiore al 30 %, urea, scorie di defosforazione, fosfati naturali parzialmente solubilizzati, fosfato bicalcico precipitato biidrato, fosfati disgregati, fosfato allumino-calcico, fosfati naturali teneri.

4.2. Campioni finali di cui solo una parte deve essere macina-

Si tratta dei prodotti sui quali si effettuano certe determinazioni senza preventiva macinazione (ad es.: prova di finezza) ed altre determinazioni dopo macinazione; comprendono tutti i concimi composti contenenti come componente fosfatica scorie Thomas , fosfato allumino-calcico, fosfati termici, fosfati naturali e fosfati parzialmente solubilizzati.

Allo scopo, separare, o con un divisore meccanico o col metodo dei quarti, il campione ricevuto in laboratorio in due frazioni il più possibile uguali.

4.3. Campioni finali sui quali tutte le determinazioni debbono essere effettuate sul prodotto macinato.

La macinazione può essere effettuata solo su una parte rappresentativa del campione finale. Si tratta di tutti gli altri concimi della lista non compresi fra quelli elencati ai punti 4.1. e 4.2.

5. MODO DI OPERARE

La parte di campione finale prevista ai punti 4.2. e 4.3. viene setacciata rapidamente attraverso un setaccio da 0,5 mm di apertura di maglia. Il residuo viene sommariamente macinato in modo da ottenere la minima quantità di particelle troppo fini, e setacciato di nuovo. La macinazione deve essere effettuata in condizioni tali da non produrre un riscaldamento eccessivo del prodotto. Ripetere l'operazione fino a quando non vi sia residuo alla setacciatura. Bisognerà operare il più rapidamente possibile per evitare assunzioni o perdite di sostanza (acqua, ammoniaca). La totalità del prodotto macinato e setacciato è conservata in un vasetto pulito ed a chiusura ermetica.

Prima di ogni pesata per l'analisi il contenuto del vasetto dovrà essere accuratamente omogeneizzato.

6. CASI PARTICOLARI

a) Concimi contenenti più tipi di cristalli

In questo caso si hanno fenomeni di stratificazione e si deve assolutamente macinare e passare al setaccio da 0,2 mm di apertura di maglia. Esempio : miscele di fosfato ammonico e di nitrato potassico. Si raccomanda, per questi prodotti, di macinare la totalità del campione finale.

b) Residuo difficile da macinare e non contenente elementi fertilizzanti.

Pesare il residuo e tenerne conto nel calcolo dei risultati delle analisi.

c) Prodotti che possono decomporsi per effetto del calore.

La macinazione dovrà venire effettuata in modo da evitare qualsiasi riscaldamento. In questi casi è

preferibile non usare i mulini e macinare nel mortaio. Esempio : concimi composti contenenti calcio cianamide e urea.

d) Prodotti anormalmente umidi o che si "iepastano durante la macinazione

Per assicurare una certa omogeneità, si sceglierà il setaccio ad apertura minima compatibile con la disgregazione degli agglomerati effettuata o con le mani o col pestello. Questo può essere il caso di certe miscele nelle quali alcuni componenti contengono acqua di cristallizzazione.

METODI 2

AZOTO

METODO 2.1.

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO AMMONIACALE

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto ammoniacale.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo è applicabile a tutti i concimi azotati, compresi i concimi composti, in cui l'azoto si trova esclusivamente allo stato di N ammoniacale e/o ammoniacale e nitrico.

Il metodo non si applica ai concimi contenenti urea, cianamide od altri composti organici azotati.

3. PRINCIPIO

Spostamento dell'ammoniaca mediante un eccesso di idrossido di sodio; distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato; titolazione dell'eccesso di acido con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido cloridrico diluito : 1 volume di HCl (d=1,18) più un volume di acqua.

4.2. Soluzione titolata di acido solforico: 0,1 N

4.3. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati:0,1 N

} per la variante "a"

4.4. Soluzione titolata di acido solforico : 0,2 N

4.5. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio,esente da carbonati : 0,2 N

} per la variante "b" (vedi nota 2)

4.6. Soluzione titolata di adido solforico. 0,5 N

4.7. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio,esente da carbonati : 0,5 N

} per la variante "c" (vedi nota 2)

4.8. Soluzione di idrossido di sodio esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).

4.9. Soluzione di indicatore.

4.9.1. Indicatore misto

Soluzione A : sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.
Mescolare 1 volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.9.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.10 Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.

4.11. Solfato d'ammonio per analisi.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Apparecchio per distillazione consistente in un pallone di capacità conveniente, a fondo tondo, collegato ad un refrigerante per mezzo di una bolla da distillazione con dispositivo efficace contro il trascinamento di liquido.

N o t a 1

I differenti tipi di apparecchi approvati e consigliati per questa determinazione sono riportati e discritti con tutte le caratteristiche di costruzione nelle figure 1, 2, 3 e 4.

5.2. Pipette di precisione da 10, 20, 25, 50, 100 e 200 ml.

5.3. Pallone tarato da 500 ml.

5.4. Agitatore rotativo regolato da 35 a 40 rotazioni al minuto.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Effettuare sul campione una prova di solubilità in acqua,a temperatura ambiente e nella proporzione del 2 % (peso/volume). Pesare quindi a ± 0,001 g, secondo le indicazioni della tabella n. 1 una quantità pari a 5- 7 - 10 g del campione preparato per l'analisi e introdurla in un pallone tarato da 500 ml. Secondo il risultato della prova di solubilità,procedere come segue :

a) Prodotti completamente solubili in acqua

Aggiungere al pallone la quantità di acqua sufficiente per sciogliere il campione : agitare e, dopo soluzione completa, portare a volume ed omogeneizzare accuratamente.

b) Prodotti non completamente solubili in acqua

Aggiungere al pallone 50 ml di acqua ed in seguito 20 ml di acido cloridrico (4.1.). Agitare e lasciare riposare fino a cessazione dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica ; aggiungere poi 400 ml di acqua e agitare in agitatore rotativo per mezz'ora (5.4.). Portare al volume con acqua, omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2. Analisi della soluzione

Secondo la variante scelta, mettere nella bevuta di raccolta del distillato la quantità esatt amente misurata della soluzione di acido solforico titolato indicata nella tabella, aggiungere la quantità appropriata della soluzione di indicatore scelto (4.9.1. o 4.9.2.) ed eventualmente acqua per ottenere un volume di almeno 50 ml. Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, secondo le indicazioni della tabella, una parte aliquota della soluzione limpida(1) e introdurla nel pallone dell'apparecchio da distillazione.

Aggiungere acqua per ottenere un volume totale di circa 350 ml e qualche frammento di pietra pomice per facilitare l'ebollizione.

Collegare l'apparecchio da distillazione, avendo cura che l'estremita' dell'allunga raccordata all'uscita del refrigerante si trovi sotto la superficie dell'acido titolato posto nella bevuta di raccolta del distillato. Prendendo le precauzioni necessarie per impedire qualsiasi perdita di ammoniaca, aggiungere al contenuto del pallone da distillazione 10 ml della soluzione concentrata di idrossido di sodio (4.8.) o 20 ml di questa stessa soluzione quando si siano impiegati per la dissoluzione del campione i 20 ml della soluzione di acido cloridrico (4.1.). Scaldare progressivamente il contenu

(1) La quantità di azoto ammoniacale contenuta nella parte aliquota prelevata secondo la tabella n.1 sarà di circa : 0,05 g per la variante"a";o,10 g per la variante "b";0,20 g per la variante "c".

to del pallone evitando uno sviluppo troppo violento di gas : iniziata l'ebollizione, distillare alla velocità di circa 100 ml in 10-15 minuti. Il volume totale del distillato dovrà essere di circa 250 ml.(2) Quando non vi saranno più da temere perdite di ammoniaca, abbassare la bevuta di raccolta del distillato fino a che l'estremità dell'allunga collegata al refrigerante sia sopra la superficie del distillato.

Verificare per mezzo di un reattivo appropriato, il distillato che passa in seguito per assicurarsi che la distillazione dell'ammoniaca sia terminata. Lavare le estremità del refrigerante con un po' d'acqua e titolare l'eccesso di acido nella bevuta con la soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio prescritta per la variante adottata (vedi nota 2).

N o t a 2

Si possono utilizzare, per la titolazione di ritorno, delle soluzioni titolate di normalità differente da quelle usate nella bevuta di raccolta, a condizione che i volumi utilizzati nella titolazione non siano superiori a 40-45 ml.

7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione preparata di fresco di solfato di ammonio (4.11.) contenente la quantità massima di azoto prescritta per la variante scelta.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azoto ammoniacale nel concime tal quale.

---

(2) Il refrigerante dovrà essere attraversato da un flusso di acqua continuo e la distillazione dovrà avvenire in un periodo variante da 30 a 40 minuti.

9. ALLEGATI

In base alla nota in calce al punto 5 "apparecchiatura", riferirsi alle figure 1, 2, 3 e 4 per le caratteristiche di costruzione dei differenti tipi di apparecchi da distillazione prescritti in questo metodo.

Tabella n. 1

Determinazione dell'azoto ammoniacale e dell'azoto ammoniacale e nitrico dei concimi

Tabella delle pesate, delle diluizioni e del calcolo da effettuarsi per ciascuna delle varianti "a", "b" e "c" dei metodi.

Variante "a"

Quantità approssimativa di azoto da distillare: 50 mg.
Acido solforico 0,1 N nella bevuta di raccolta del distillato: 50 ml.

Titolazione dell'eccesso con NaOH o KOH: 0,1 N.

Titolo dichiarato del concime N %	Pesata g	Diluizione ml	Prelievo per la distillazione ml	Espressione del risultato (1) N % = (50-A) x F
0 - 5	10	500	50	(50-A) x 0,14
5 - 10	10	500	25	(50-A) x 0,28
10 - 15	7	500	25	(50-A) x 0,40
15 - 20	5	500	25	(50-A) x 0,56
20 - 40	7	500	10	(50-A) x 1,00

(1) Per la formula dell'espressione del risultato:
50 o 35 = ml di soluzione titolata di acido solforico nella bevuta di raccolta del distillato;
A = ml di idrossido di sodio o di potassio utilizzati nella titolazione;
F = fattore che ingloba pesata, diluizione, parte aliquota prelevata e l'equivalente volumetrico.

Variante "b"

Quantità approssimativa di azoto da distillare : 100 mg.
Acido solforico 0,2 N nella bevuta di raccolta del distillato: 50 ml.

Titolazione dell'eccesso con NaOH o KOH : 0,2 N

Titolo dichiarato del concime N %	Pesata g	Diluizione ml	Prelievo per la distillazione ml	Espressione del risultato (1) N % = (50-A) x F
0 - 5	10	500	100	(50-A) x 0,14
5 - 10	10	500	50	(50-A) x 0,28
10 - 15	7	500	50	(50-A) x 0,40
15 - 20	5	500	50	(50-A) x 0,56
20 - 40	7	500	20	(50-A) x 1,00

Variante "c"

Quantità approssimativa di azoto da distillare : 200 mg
Acido solforico 0,5 N nella bevuta di raccolta del distillato : 35 ml

Titolazione dell'eccesso con NaOH o KOH : 0,5 N

Titolo dichiarato del concime N %	Pesata g	Diluizione ml	Prelievo per la distillazione ml	Espressione del risultato (1) N % = (35-A) x F
0 - 5	10	500	200	(35-A) x 0,175
5 - 10	10	500	100	(35-A) x 0,350
10 - 15	7	500	100	(35-A) x 0,500
15 - 20	5	500	100	(35-A) x 0,700
20 - 40	5	500	50	(35-A) x 1,400

(1) vedi nota pagina precedente.

3 Libreria - *S.O.G.U.*, n. 180.

ø 40
c
100 ml
100
40
310
ø 14
Rubinetto
in teflon
ø 8
35
b
30°
ø 8
45
87~
40
ø 8
ø 75
sf 18
40
14
15
ø 12
120
d
Apertura
ø 7
ø 12
50
120
35
165
300
ø 40
ø 8
ø 10
ø i 27,5
ø e 33
a
ø 120
1000 ml
240
e
500 ml

Figura 1

ø40
100 ml
110
225
ø12
b
sf 18
ø60
ø8
Rubinetto in teflon
Particolare
(ingrandimento parziale)
m/m 7
m/m 5
m/m 7
ø8
ø12
m/m 5
Apertura
ø12
100
300
c
ø12
ø8
ø60
sf 35
70
a
ø120
240
1000 ml
d
500 ml

Figura 2

65
10
sf 18
85
c
b
d
a
e
1000 ml
500 ml
Ø 8
Ø 13
45
Ø i 28
Ø e 32
40
35
55
116
90
50
330
750
745
118

Figura 3

ø 60
100
192
ø 8
Rubinetto
in teflon
50
b
210
ø 12
ø 60
93
8±1
ø 11
80
55
c
ø 37
265±5
300
298
705
825
ø i 27,5
ø e 33
a
128
1000 ml
240
d
500 ml

Figura 4

Legenda delle figure 1,2,3 e 4

Figura 1

a) Pallone da 1000 ml, a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasato.

b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di sicurezza,munito di un giunto sferico "18" all'uscita (questo giunto sferico per il raccordo al refrigerante può essere sostituito da un appropriato raccordo in gomma).

c) Imbuto, a rubinetto in teflon, per l'introduzione dell'idrossido di sodio (il rubinetto può essere rimpiazzato da un raccordo in gomma munito di una pinza di Hofmann).

d) Refrigerante a bolle (sei) con giunto sferico "18" all'entrata e raccordato all'uscita ad una allunga in vetro per mezzo di un tubo di gomma. Quando il raccordo al tubo di alimentazione è realizzato con un tappo di gomma forato il giunto sferico sarà sostituito da un collo svasato di appropriato diametro.

e) Bevuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

Figura 2

a) Pallone da 1000 ml a fondo tondo ed a collo corto con giunto sferico "35".

b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di sicurezza,munito di un giunto sferico "35" all'entrata e di un giunto sferico "18" all'uscita e collegato, su di un lato, ad un imbuto con rubinettò in teflon per l'introduzione dell'idrossido di sodio.

c) Refrigerante a bolle (sei) con giunto sferico "18" all'entrata e collegato all'uscita per mezzo di un piccolo raccordo in gomma, ad una allunga in vetro.

d) Bevuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

Figura 3

a) Pallone da 1000 (750) ml , a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasato.

b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di sicurezza munito di giunto sferico "18" all'uscita.

c) Tubo di raccordo a gomito con giunto sferico "18" all'entrata e tagliato "becco di flauto" all'uscita per la giunzione al refrigerante (il raccordo al tubo di alimentazione può essere ugualmente realizzato con un tubo di gomma al posto del giunto sferico).

d) Refrigerante a bolle (sei) collegato all'uscita per mezzo di un tubo di gomma ad una allunga in vetro.

e) Bevuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

Figura 4

a) Pallone da 1000 ml a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasato.

b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di sicurezza e giunto sferico "18" all'uscita e collegato, su di un lato, ad un imbuto con rubinetto in teflon per l'introduzione dell'idrossido di sodio (al posto del giunto sferico si può utilizzare un appropriato raccordo in gomma; il rubinetto può essere sostituito da un piccolo tubo di gomma munito di una appropriata pinza di Hofmann).

c) Refrigerante a bolle (sei) con giunto sferico "18" all'entrata e collegato all'uscita, per mezzo di un tubo di gomma ad una allunga in vetro (quando il raccordo al tubo di alimentazione è realizzato per mezzo di un tubo di gomma, il giunto sferico sarà sostituito da un collo svasato di diametro appropriato).

d) Bevuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

Metodo 2.2.

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO ED AMMONIACALE

Metodo 2.2.1

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO ED AMMONIACALE SECONDO ULSCH

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto nitrico ed ammoniacale con riduzione dei nitrati secondo Ulsch.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo è applicabile a tutti i concimi azotati, compresi i concimi composti, in cui l'azoto si trova esclusivamente sotto forma nitrica o sotto forma ammoniacale e nitrica.

3. PRINCIPIO

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente presenti allo stato di ammoniaca per mezzo di ferro metallico in ambiente acido. Spostamento dell'ammoniaca per addizione di un eccesso di idrossido di sodio; distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato. Titolazione dell'eccesso di acido solforico con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido cloridrico diluito : 1 volume di HCl (d=1,18) più un volume di acqua.

4.2. Soluzione titolata di acido solforico : 0,1 N.

4.3. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,1 N.

4.4. Soluzione di acido solforico contenente circa il 30 % di H_2SO_4 (p/v), esente da ammoniaca.

4.5. Ferro ridotto all'idrogeno (la quantità prescritta di ferro deve poter ridurre almeno 0,05 g di azoto nitrico).

4.6. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).

4.7. Soluzioni di indicatore.

4.7.1. Indicatore misto.

Soluzione A : sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.7.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcool etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.8. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.

4.9. Nitrato di sodio per analisi.

5. APPARECCHIATURA

Vedi metodo 2.1.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

vedi metodo 2.1.

7.2. Analisi della soluzione

Mettere nella bevuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata della soluzione di acido solforico titolato indicata nella tabella n. 1 del metodo 2.1., variante "a", aggiungere poi la quantità appropriata della soluzione di indicatore scelto (4.7.1 o 4.7.2).

Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, secondo le indicazioni della tabella 1 del metodo 2.1, variante "a", una parte aliquota della soluzione limpida e introdurla nel pallone dell'apparecchio da distillazione. La quantità di azoto da considerare è data dalla somma azoto nitrico + azoto ammoniacale. Aggiungere 350 ml di acqua, 20 ml della soluzione di acido solforico al 30 % (4.4), agitare ed aggiungere 5 g di ferro ridotto (4.5). Lavare il collo del pallone per mezzo di una spruzzetta con qualche ml di acqua e chiudere il pallone con un piccolo imbuto di vetro a gambo lungo. Scaldare su bagnomaria bollente per un'ora e lavare poi il gambo dell'imbuto con qualche ml di acqua.

Collegare l'apparecchio da distillazione, avendo cura che l'estremità dell'allunga collegata all'uscita del refrigerante sia immersa nell'acido titolato posto nella bevuta di raccolta del distillato. Prendendo le precauzioni necessarie per impedire qualsiasi perdita di ammoniaca, aggiungere al contenuto del pallone da distillazione 50 ml della soluzione concentrata di idrossido di sodio (4.6.) o 60 ml di questa stessa soluzione quando si siano impiegati per la dissoluzione del campione i 20 ml della soluzione di acido cloridrico (4.1). Distillare quindi l'ammoniaca secondo le indicazioni del metodo 2.1

7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione di fresco preparata di nitrato di sodio (4.9) contenente da 0,045 g a 0,050 g di azoto.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azoto nitrico o di azoto ammoniacale e nitrico riuniti, contenuta nel concime tal quale.

Metodo 2.2.2.

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO E D AMMONIACALE SECONDO ARND

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto nitrico ed ammoniacale con riduzione dei nitrati secondo Arno' (modificato per le tre varianti "a", "b" e "c").

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Vedi metodo 2.2.1.

3. PRINCIPIO

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente presenti allo stato di ammoniaca in soluzione acquosa neutra, per mezzo di una lega metallica composta per il 60 % di rame (Cu) e per il 40 % di magnesio (Mg) (lega di Arnd) in presenza di cloruro di magnesio ($MgCl_2$).

Distillazione e fissasione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato; titolazione dello eccesso di acido solforico con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido cloridrico diluito : 1 volume di HCl (d=1,18) più un volume di acqua.

4.2.	Soluzione titolata di acido solforico : 0,1 N	per la variante "a"
4.3.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,1 N	
4.4.	Soluzione titolata di acido solforico : 0,2 N	per la variante "b" (vedi nota 2 al metodo 2.1.).
4.5.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,2 N	
4.6.	Soluzione titolata di acido solforico : 0,5 N	per la variante "c" (vedi nota 1 al metodo 2.1.).
4.7.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio,esente da carbonati:0,5 N	

4.8. Soluzione di idrossido di sodio. circa 2 N

4.9. Lega di Arnd, per analisi, granulometria inferiore a 1,0 mm.

4.10. Soluzione di cloruro di magnesio al 20 %.

Sciogliere in una bevuta da 1 l 200 g di cloruro di magnesio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) per analisi con circa 600-700 ml di acqua.Per impedire la formazione di schiuma aggiungere 15 g di solfato di magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Dopo soluzione aggiungere 2 g di ossido di magnesio e qualche frammento di pietra pomice : concentrare, per ebollizione la sospensione fino a circa 200 ml(si eliminano così le eventuali tracce di ammoniaca presenti nei reattivi). Dopo raffreddamento portare al volume di 1 l e filtrare.

4.11. Soluzioni di indicatore

4.11.1. Indicatore misto

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso di metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B. Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina : utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.11.2. Soluzione di indicatore "rosso metile"

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcool etilico a 95°C portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.11.3. Soluzione di indicatore "rosso Congo"

Sciogliere 3 g di rosso Congo in 1 l di acqua calda e filtrare, se necessario, dopo raffreddamento.Questo indicatore può essere usato al posto dei due precedenti, nella neutralizzazione degli estratti acidi prima della distillazione, usandone 0,5 ml ogni 100 ml di soluzione da neutralizzare.

4.12. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.

4.13. Nitrato di sodio per analisi.

5. APPARECCHIATURA

Vedi metodo 2.1.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Vedi metodo 2.1.

7.2. Analisi della soluzione

Secondo la variante scelta, mettere nella bevuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata della soluzione di acido solforico titolato indicata nella tabella n. 1 del metodo 2.1. , aggiungere la quantità appropriata dell'indicatore scelto (4.11.1 o 4.11.2.) ed eventualmente acqua per ottenere un volume di almeno 50 ml. Sistemare la bevuta di raccolta del distillato in modo che l'allunga collegata all'uscita del refrigerante sia immersa nella soluzione acida.
Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, secondo le indicazioni della tabella n. 1 del metodo 2.1. una parte aliquota della soluzione limpida e trasferirla nel pallone da distillazione dell'apparecchio.

Aggiungere acqua fino ad un volume di circa 350 ml (vedi nota 1), 10 g di lega di Arnd (4.9.) 50 ml della soluzione di cloruro di magnesio (4.10) e qualche frammento di pietra pomice (4.12.) Raccordare rapidamente il pallone all'apparecchio da distillazione e scaldare leggermente per 30 minuti; aumentare poi la fiamma e distillare l'ammoniaca prolungando l'operazione per circa un'ora. Trascorso questo tempo il residuo nel pallone deve avere una consistenza sciropposa. Terminata la distillazione, titolare la quantità di acido in eccesso nella bevuta di raccolta del distillato secondo le indicazioni del metodo 2.1.

Nota 1

Quando la soluzione del concime è acida (aggiunta dei 20 ml di HCl 1+1 (4.1.) prevista per il metodo di solubilizzazione) si neutralizzerà la parte aliquota prelevata per l'analisi nel modo seguente : aggiungere, nel pallone da distillazione contenente la parte aliquota prelevata, circa 250 ml di acqua, la quantità necessaria di una delle soluzioni di indicatore (4.11.1., 4.11.2. o 4.11.3) ed agitare con cura. Neutralizzare usando la soluzione 2 N di idrossido di sodio (4.8.) ed acidificare nuovamente con una goccia della soluzione di HCl (4.1). Procedere poi come indicato in seguito.

7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione di fresco preparata di nitrato di sodio (4.13) contenente da 0,050 g a 0,150 g di azoto nitrico in funzione della variante scelta.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 2.2.1. secondo Ulsch.

Metodo 2.2.3.

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO EL AMMONIACALE SECONDO DEVARDA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto nitrico ed ammoniacale con riduzione dei nitrati secondo Devarda modificato per le varianti "a","b" e "c").

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Vedi metodo 2.2.1.

3. PRINCIPIO

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente presenti allo stato di ammoniaca in soluzione fortemente alcalina, per mezzo di una lega metallica composta per il 45 % di alluminio (Al), per il 5 % di zinco (Zn) e per il 50 % di rame (Cu) (lega di Devarda). Distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato; titolazione dell'eccesso di acido solforico con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata , esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido cloridrico diluito : 1 volume di HCl (d=1,18) più 1 volume di acqua.

4.2. Soluzione titolata di acido solforico; 0,1 N;

4.3. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,1 N

} per la variante "a"

4.4. Soluzione titolata di acido solforico; 0,2 N;

4.5. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio esente da carbonati: 0,2 N

} per la variante "b" (vedi nota 2 al metodo 2.1).

4.6. Soluzione titolata di acido solforico; 0,5 N;

4.7. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio esente da carbonati: 0,5 N

} per la variante "c" (vedi nota 1 al metodo 2.1).

4.8. Lega di Devarda, per analisi:

Granulometria :

= da 90 a 100 % inferiore a 0,25 mm,
= da 50 a 75 % inferiore a 0,075 mm.

Si consigliano confezioni da non più di 100 g.

4.9. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).

4.10. Soluzioni di indicatore.

4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A : Sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : Sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare un volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina : utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95 ° portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.11. Alcol etilico a 95-96°.

4.12. Nitrato di sodio per analisi.

5. APPARECCHIATURA

Vedi metodo 2.1.

5.1. Apparecchio per distillazione consistente in un pallone di capacità conveniente, a fondo tondo, collegato ad un refrigerante per mezzo di una bolla da distillazione con dispositivo efficace contro il trascinamento di liquido e munito, inoltre, sulla bevuta di raccolta del distillato, di un gorgogliatore ad acqua per impedire eventuali perdite di ammoniaca. Il tipo di apparecchio approvato per questa determinazione è riportato e descritto con tutte le caratteristiche di costruzione nella figura 5.

5.2. Pipette di precisione da 10,20, 25, 50,100 e 200 ml.

5.3. Pallone tarato da 500 ml.

5.4. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

4 Libreria - S.O.G.U.. n. 180.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Vedi metodo 2.1. "dosaggio dell'azoto ammoniacale".

7.2. Analisi della soluzione

La quantità di azoto nitrico presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi non deve superare la quantità massima risultante dalla tabella n.1.

Secondo la variante scelta, trasferire nella bevuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata della soluzione titolata di acido solforico indicata nella tabella n. 1 del metodo 2.1. Aggiungere la quantità prescritta della soluzione di indicatore scelta (4.10.1. o 4.10;2) e, eventualmente, acqua fino al volume di almeno 50 ml. Sistemare la bevuta di raccolta del distillato in modo che l'allunga collegata all'uscita del refrigerante sia immersa nella soluzione acida; riempire il gorgogliatore di acqua distillata.

Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, secondo le indicazioni della tabella n. 1 del metodo 2.1, una parte aliquota della soluzione limpida e trasferirla nel pallone da distillazione dell'apparecchio.

Aggiungere acqua fino ad un volume di 250-300 ml, 5 ml di alcool etilico (4.11.) e 4 g della lega di Devarda (4.8.) (vedi nota 2).

Prendendo le precauzioni necessarie per evitare perdite di ammoniaca, aggiungere al pallone circa 30 ml della soluzione di idrossido di sodio al 30% (4.9) ed eventualmente, nel caso di solubilizzazione acida del campione, una quantità supplementare sufficiente a neutralizzare la quantità di acido cloridrico (4.1) presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi. Congiungere il pallone da distillazione all'apparecchio, assicurarsi della tenuta dei raccordi ed agitare il pallone con precauzione per mescolare il contenuto.

Scaldare quindi a fiamma moderata in modo che lo sviluppo di idrogeno diminuisca sensibilmente in circa

mezz'ora e che il liquido nel pallone cominci a bollire. Continuare la distillazione aumentando la fiamma e cercando che almeno 200 ml distillino in circa 30 minuti (non sorpassare i 45 minuti di distillazione).

Così terminata la distillazione, si stacca dall'apparecchio la bevuta di raccolta del distillato, si lava accuratamente l'allunga ed il gorgogliatore, recuperando quantitativamente il liquido in esso contenuto che, assieme alle acque di lavaggio, verrà aggiunto al distillato. Si titola quindi l'eccesso di acido nella bevuta di raccolta secondo il metodo 2.1.

N o t a 2

In presenza di sali di calcio, come nel caso del nitrato di calcio e del nitrato ammonico con calcare, conviene aggiungere, prima della distillazione e per ogni grammo di concime presente nella soluzione, 0,700 g di fosfato di sodio ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) per impedire la formazione di $Ca(OH)_2$.

7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione di fresco preparata di nitrato di sodio (4.12) contenente da 0,050 g a 0,150 g di azoto nitrico in funzione della variante scelta.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 2.2.1.

65
10
ø13
c
ø8
ø8
30°
45
90
b
ø13
ø13
118
40
35
65
126
50
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
f
1000 ml
e
750 ml

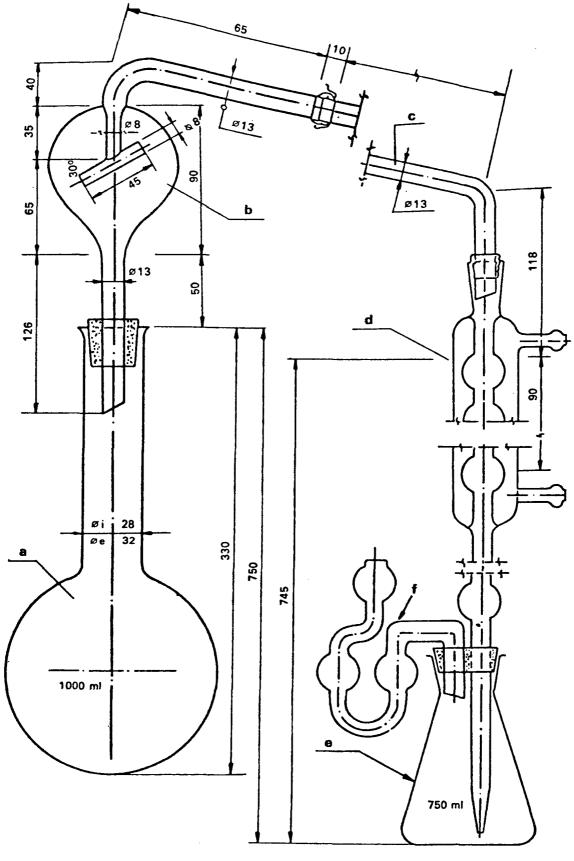



Figura 5

Legenda della figura 5

a) Pallone da 1000 ml, a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasáto.

b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di sicurezza munito di giunto sferico "18" all'uscita.

c) Tubo di raccordo a gomito, con giunto sferico "18" all'entrata e tagliato a "becco di flauto" all'uscita per la giunzione al refrigerante.

(Il raccordo al tubo di alimentazione può essere ugualmente realizzato con un tubo di gomma al posto del giunto sferico).

d) Refrigerante a bolle (sei) collegato all'uscita per mezzo di un tubo di gomma ad una allunga in vetro montata su di un tappo di gomma che porta a sua volta un gorgogliatore.

e) Bevuta da 750 ml per la raccolta del distillato.

f) Gorgogliatore ad acqua per evitare perdite di ammoniaca.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

Metodi 2.3

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE

Metodo 2.3.1

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE NELLA CALCIOCIANAMIDE ESENTE DA NITRATI

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto totale nella calciocianamide esente da nitrati.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente alla calciocianamide esente da nitrati.

3. PRINCIPIO

Dopo l'attacco secondo Kjeldahl, l'azoto ammoniacale formatosi viene spostato dalla soluzione mediante aggiunta di idrossido di sodio, distillato, raccolto e dosato in una soluzione titolata di acido solforico.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido solforico diluito (d=1,54) (1+1 in volume).

4.2. Solfato di potassio per analisi.

4.3. Catalizzatore.

Ossido di rame (CuO): da 0,3 a 0,4gper determinazione od una quantità equivalente di solfato di rame idrato ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) pari a 0,95 - 1,25 g per determinazione

4.4. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).

4.5.	Soluzione titolata di acido solforico: 0,1 N	per la variante " a "
4.6.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati; 0,1 N	
4.7.	Soluzione titolata di acido solforico: 0,2 N	per la variante "b" (vedi nota 2, al metodo 2.1)
4.8.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,2 N	
4.9.	Soluzione titolata di acido solforico 0,5 N	per la variante "c" (vedi nota 2,al metodo 2.1)
4.10	Soluzione titolata di idrossido di sodio e di potassio, esente da carbonati : 0,5 N	

4.11. Soluzioni di indicatore

4.11.1. Indicatore misto.

Soluzione A : Sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml

di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B. Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina : utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.11.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.12. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.

4.13. Solfocianuro di potassio per analisi.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Apparecchio da distillazione (vedi metodo 2.1).

5.2. Pallone Kjeldahl di capacità conveniente, a collo lungo.

5.3. Pallone tarato da 250 ml.

5.4. Pipette di precisione da 50, 100 e 200 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Pesare a ± 0,001 g, 1 g del campione e trasferirlo in un pallone di Kjeldahl; aggiungere 50 ml di acido solforico diluito (4.1.), da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.2.) ed il catalizzatore previsto (4.3). Scaldare lentamente per scacciare l'acqua e mantenere ad ebollizione moderata per due ore; lasciare raffreddare e diluire con 100-150 ml di acqua. Raffreddare ancora, travasare quantitativamente la sospensione in un pallone tarato da 250 ml, portare a volume con acqua,

omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2. Analisi della soluzione

Con pipetta tarata di precisione prelevare, secondo la variante scelta (vedi metodo 2.1), una parte aliquota della soluzione filtrata pari a 50,100 o 200 ml e distillare l'ammoniaca secondo il metodo 2.1. avendo cura di aggiungere al pallone da distillazione una quantità sufficiente della soluzione di NaOH (4.4) così da assicurarne la presenza in forte eccesso.

7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota, corrispondente circa alla concentrazione in azoto del campione di una soluzione titolata di solfocianuro di potassio (4.13

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azoto nel concime. tal quale è stato ricevuto per l'analisi utilizzando le formule seguenti :

variante "a":N % = (50-A) x 0,7

variante "b":N % = (50-A) x 0,7

variante "c":N % = (35-A) x 0,875

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo 2.1.

Metodo 2.3.2

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE NELLA CALCIOCIANAMIDE NITRATA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto totale nella calciocianamide nitrata.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica alla calciocianamide contenente nitrati.

3. PRINCIPIO

L'attacco diretto secondo Kjeldahl non è applicabile alla calciocianamide contenente nitrati.Per questo motivo i nitrati sono ridotti ad ammoniaca,prima dello attacco, per mezzo di ferro metallico e di cloruro stannoso.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido solforico concentrato (d=1,84).

4.2. Polvere di ferro ridotto all'idrogeno,per analisi.

4.3. Solfato di potassio, per analisi.

4.4.	Soluzione titolata di acido solforico: 0,1 N	per la variante "a" (metodo 2.1.).
4.5.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio esente da carbonati: 0,1 N	
4.6.	Soluzione titolata di acido solforico: 0,2 N	per la variante "b" (vedi nota 2 al metodo 2.1.).
4.7.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati; 0,2 N	
4.8.	Soluzione titolata di acido solforico : 0,5 N	per la variante "c" (vedi nota 2 al metodo 2.1).
4.9.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,5 N	

4.10. Soluzione di indicatore.

4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A : sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare a volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g di blu metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B . Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina : utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di **alcol** eti lico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.11. Soluzione di cloruro stannoso

Sciogliere 120 g di $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ per analisi in 400 ml di acido cloridrico concentrato puro (d=1,18) e portare a 1 l con acqua. La soluzione deve essere perfettamente limpida e preparata prima dell'uso. E' indispensabile verificare il potere riducente del cloruro stannoso.

N o t a

Sciogliere 0,5 g di $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 2 ml di acido cloridrico concentrato puro (d=1,18) e portare a 50 ml con acqua. Aggiungere poi 5 g di sale di Seignette per ana lisi (tartrato doppio di sodio e di potassio) più una quantità sufficiente di carbonato di sodio per analisi per rendere la soluzione alcalina al tornasole.

Titolare con una soluzione di iodio 0,1 N in presenza di salda d'amido come indicatore . 1ml di soluzione di iodio 0,1 N corrisponde a 0,01128 g di $SnCI_2 \cdot 2H_2O$.

Almeno l'80 % dello stagno totale presente nella soluzione così preparata deve trovarsi allo stato bivalente. Per la titolazione si dovranno quindi utilizzare almeno 35 ml di soluzione di iodio 0,1 N.

4.12. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).

4.13. Soluzione campione nitrico-ammoniacale.

Pesare 2,500 g di nitrato di potassio per analisi e 10,160 g di solfato d'ammonio per analisi e trasferirli in un pallone tarato di precisione da 250 ml. Sciogliere con acqua e portare a volume : 1 ml di questa soluzione contiene 0,010 g di azoto..

4.14. Pietra pomice , in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.

5. APPARECCHIATURA

Vedi metodo 2.3.1.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all' analisi

Pesare con l'approssimazione di 0,001 g, 1g del campione e trasferirlo in un pallone di Kjeldahl. Aggiungere 0,5 g di polvere di ferro (4.2) e 50 ml della soluzione di cloruro stannoso (4.11), agitare e lasciare riposare per mezz'ora. Durante questo periodo agitare dopo 10 e 20 minuti.Aggiungere in seguito 10 g di solfato di potassio (4.3) e 30 ml di acido solforico (4.1); portare a ebollizione e proseguire l'attacco per un'ora dopo la comparsa dei fumi bianchi. Lasciare raffreddare e diluire con 100-150 ml di acqua [invece di travasare in pallone tarato la sospensione per applicare poi le varianti "a", "b" o "c" descritte nel metodo 2.1, l'azoto ammoniacale di questa soluzione può essere direttamente distillato dopo aver aggiunto un forte eccesso di soluzione di idrossido di sodio (4.12)]. Travasare quantitativamente la sospensione in pallone tarato da 250 ml, raffreddare, portare a volume con acqua, agitare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2. Analisi della soluzione

Prelevare, servendosi di una pipetta tarata di precisione, seguendo la variante "a", "b" o "c" descritta nel metodo 2.1, 50, 100 o 200 ml della soluzione così ottenuta. Distillare l'ammoniaca come indicato al metodo 2.1, avendo cura di aggiungere al pallone da distillazione un forte eccesso della soluzione di idrossido di sodio (4.12).

7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando parti aliquote della soluzione campione (4.13) contenente quantita' di azoto ammoniacale e nitrico paragonabili alle quantità di azoto nitrico e cianamidico contenute nella calciocianamide nitrata.

Per ottenere ciò usare nel pallone di Kjeldahl, un prelievo iniziale di 20 ml della soluzione c ampione (4.13).

Effettuare l'analisi seguendo la tecnica descritta ai punti 7.1 e 7.2.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azoto totale nel concime tal quale utilizzando le formule seguenti :

variante "a" : N % = (50 - A) x 0,7
variante "b" : N % = (50 - A) x 0,7
variante "c" : N % = (35 - A) x 0,875
dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo 2.1.

Metodo 2.3.3.

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE NELL'UREA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto totale nell'urea.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo di applica esclusivamente all'urea esente da nitrati.

3. PRINCIPIO

Per ebollizione, in presenza di acido solforico, l'urea è trasformata quantitativamente in ammoniaca; l'azoto ammoniacale formatosi viene spostato dalla soluzione mediante aggiunta di idrossido di sodio, distillato, raccolto e dosato in una soluzione titolata di acido solforico.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido solforico concentrato (d=1,84).

4.2. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d = 1,33).

4.3.	Soluzione titolata di acido solforico : 0,1 N	per la variante " a " (metodo 2.1.).
4.4.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati:0,1 N	
4.5.	Soluzione titolata di acido solforico: 0,2 N	per la variante " b " (vedi nota 1 al metodo 2.1.).
4.6.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati:0,2 N	
4.7.	Soluzione titolata di acido solforico : 0,5 N	per la variante " c " (vedi nota 1 al metodo 2.1.).
4.8.	Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati:0,5 N	

4.9. Soluzioni di indicatore.

4.9.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con due volumi della soluzione B . Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.9.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore(da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.10. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.

4.11. Urea per analisi.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Apparecchio da distillazione (vedi metodo 2.1).

5.2. Pallone tarato da 500 ml.

5.3. Pipette di precisione da 25,50 e 100 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione

Inumidire 2,5g del campione pesati a ± 0,001 g con 20 ml di acqua in un pallone di Kjeldahl da 300 ml. Aggiungere, agitando, 20 ml di acido solforico concentrato (4.1) e qualche pallina di vetro per facilitare l'ebollizione. Per evitare eventuali spruzzi, chiudere il collo del pallone con un piccolo imbuto a gambo lungo e scaldare quindi , dapprima dolcemente, poi vivamente, fino a sviluppo di fumi bianchi(da 30 a 40 minuti).

Dopo raffreddamento diluire con 100-150 ml di acqua. Travasare quantitativamente il liquido in un pallone tarato da 500 ml trascurando l'eventuale insolubile; lasciare raffreddare a temperatura ambiente. Portare poi a volume con acqua, omogeneizzare e, se necessario, filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2. Analisi della soluzione

Con pipetta tarata di precisione prelevare, secondo la variante scelta (vedi metodo 2.1) una parte aliquota della soluzione limpida pari a 25,50 o 100 ml e distillare l'ammoniaca secondo il metodo 2.1, avendo cura di ag-

giungere al pallone da distillazione una quantità sufficiente della soluzione di NaOH (4.2) così da assicurarne la presenza in forte eccesso.

7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una **parte** aliquota di una soluzione preparata di fresco, di urea per analisi (4.11).

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azoto nel concime tal quale è stato ricevuto per l'analisi, utilizzando le formule seguenti :

variante "a" : N % = (50 - A) x 1,12,
variante "b" : N % = (50 - A) x 1,12,
variante "c" : N % = (35 - A) x 1,40.

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo 2.1.

Metodo 2.4

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO CIANAMIDICO

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto cianamidico.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo è applicabile alla calciocianamide ed alla calciocianamide nitrata.

3. PRINCIPIO

L'azoto cianamidico è precipitato sotto forma di composto argentico e dosato nel precipitato secondo il metodo di Kjeldahl.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido acetico glaciale.

4.2. Soluzione di ammoniaca al 10 % (d=0,96).

4.3. Soluzione d'argento ammoniacale secondo Tollens.

Mescolare 500 ml di una soluzione di nitrato di argento al 10 % in acqua con 500 ml della soluzione di ammoniaca al 10 % (4.2).

Non esporre inutilmente questa soluzione all'azione della luce, non scaldare senza necessità e conservare, nella misura del possibile, al riparo dell'aria. La soluzione si conserva abitualmente per anni e, fino a che si mantiene limpida, il reattivo è di buona qualità.

4.4. Acido solforico concentrato (d=1,84).

4.5. Solfato di potassio per analisi.

4.6. Catalizzatore.

Ossido di rame (CuO) : da 0,3 a 0,4 g per determinazione, od una quantità equivalente di solfato di rame idrato ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) pari a 0,95 - 1,25 g per determinazione.

4.7. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30% di NaOH (d=1,33).

4.8. Soluzione titolata di acido solforico : 0,1 N .

4.9. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,1 N.

4.10 Soluzioni di indicatore

4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A : sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con due volumi della soluzione B . Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina : utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione di indicatore"rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce)al posto del precedente.

4.11. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.

4.12. Solfocianuro di potassio per analisi.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Apparecchio da distillazione (vedi metodo 2.1).

5.2. Pallone tarato da 500 ml (per esempio: pallone tarato di Stohmann).

5.3. Pallone di Kjeldahl di capacità conveniente, a collo lungo (300 o 500 ml).

5.4. Pipetta di precisione da 50 ml.

5.5. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Misure di sicurezza

Quando si impieghi qualsiasi soluzione ammoniacale di argento, è prescritto strettamente di portare occhiali di sicurezza. Dal momento in cui si dovesse formare alla superficie della soluzione una fine pellicola, è possibile che si produca agitando la soluzione, una esplosione. E' di rigore quindi la più grande circospezione.

5 - Libreria - S.O.G.U.. n. 180.

7.2. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Pesare, a± 0,001 g, 2,5 g del campione e trasferirli in un piccolo mortaio di vetro; servendosi del pestello spappolare con acqua per tre volte, decantando ogni volta il liquido in un pallone tarato di Stohmann da 500 ml. Lavare, servendosi di una spruzzetta, il mortaio, il pestello e l'imbuto adoperato nell'operazione in modo da trasferire quantitativamente la sostanza nel pallone tarato. Aggiungere nel pallone acqua fino a circa 400 ml, poi 15 ml di acido acetico glaciale (4.1). Agitare, in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto, per due ore.

Portare quindi al volume di 500 ml con acqua, omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

L'analisi dovrà essere continuata il più rapidamente possibile.

7.3. Analisi della soluzione

Con pipetta di precisione prelevare 50 ml del filtrato e trasferirli in un bicchiere da 250 ml.

Alcalinizzare leggermente con la soluzione di ammoniaca (4.2.) ed aggiungere, agitando, 30 ml della soluzione di argento ammoniacale secondo Tollens (4.3.), calda per precipitare il composto argentico giallo della cianamide.

Lasciare riposare fino all'indomani, filtrare e lavare il precipitato con acqua fredda fino a scomparsa della ammoniaca nel filtrato.

Introdurre quindi, ancora umidi filtro e precipitato in un pallone di Kjeldahl, aggiungervi da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.5), il catalizzatore (4.6) nella dose prescritta e quindi 50 ml di acqua e 25 ml di acido solforico concentrato (4.4).

Scaldare lentamente, agitando leggermente, fino ad ebollizione incipiente. Aumentare la fiamma e far bollire fino a quando il contenuto del pallone sia incolore o leggermente verde.

Prolungare ancora l'ebollizione per un'ora, poi lasciare raffreddare.

Travasare quantitativamente il liquido dal pallone di attacco al pallone da distillazione, aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.11) e diluire con acqua fino a circa 350 ml.Omogeneizzare e raffreddare.

Distillare l'ammoniaca secondo il metodo 2.1, variante "a", avendo cura di aggiungere al pallone da distillazione una quantità sufficiente della soluzione di NaOH (4.7) così da assicurarne la presenza in forte eccesso.

7.4. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.5. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota, corrispondente a 0,05 g di azoto, di una soluzione titolata di solfocianuro di potassio (4.12).

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azoto cianamidico nel concime tal quale è stato ricevuto per l'analisi, utilizzando la formula seguente :

$$N\% = (50 - A) \times 0,56$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo 2.1.

Metodo 2.5

DETERMINAZIONE FOTOMETRICA DEL BIURETO NELL'UREA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione fotometrica del biureto nell'urea.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente all'urea.

3. PRINCIPIO

In ambiente alcalino, in presenza di tartrato di sodio e di potassio, il biureto forma con il rame bivalente un complesso rameico violetto. L'estinzione della soluzione è misurata alla lunghezza d'onda di circa 550 nm.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da ammoniaca; la qualità dell'acqua è particolarmente importante per questa determinazione.

4.1. Alcol metilico per analisi.

4.2. Soluzione di acido solforico : circa 0,1 N.

4.3. Soluzione di idrossido di sodio : circa 0,1 N.

4.4. Soluzione alcalina di tartrato di sodio e di potassio.

In un pallone tarato di 1 l sciogliere 40 g di idrossido di sodio per analisi in 500 ml di acqua. Lasciare raffreddare ed aggiungere 50 g di tartrato di sodio e di potassio ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Portare a volume. Lasciare riposare 24 ore prima dell'uso.

4.5. Soluzione di solfato di rame.

In un pallone tarato da 1 l sciogliere 15 g di solfato di rame ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) in 500 ml di acqua e portare poi a volume.

4.6. Soluzione campione di biureto preparata di fresco.

In un pallone tarato da 250 ml sciogliere 0,250 g di biureto puro (1) in acqua.Portare a volume.1 ml di questa soluzione contiene 0,001 g di biureto

---

1)- Il biureto può essere purificato preventivamente per lavaggio con una soluzione ammoniacale al 10 %,con acqua, ed infine con acetone ed essiccando poi sotto vuoto.

4.7. Soluzione di indicatore

In un pallone tarato da 100 ml sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°C, portare a 100 ml con acqua. Filtrare se necessario.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Spettrofotometro, o fotometro a filtri, di sensibilità e di precisione sufficiente, che permetta misure riproducibili con l'approssimazione di 0,5 % T (1).

5.2. Palloni tarati da 100,250 e 1000 ml.

5.3. Pipette tarate di precisione da 2, 5, 10, 20, 25 e 50 ml o buretta di precisione graduata in ventesimi di ml.

5.4. Bicchiere da 250 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Curva di taratura

Per mezzo di pipette di precisione, trasferire, in una serie di 7 palloni tarati da 100 ml, parti aliquote della soluzione campione di biureto (4.6) pari a 0-2-5 - 10-20-25- 50 ml. Portare a circa 50 ml con acqua distillata, aggiungere una goccia di indicatore (4.7) e neutralizzare, se necessario, con l'acido solforico 0,1 N (4.2). Aggiungere poi, agitando, 20 ml della soluzione alcalina di tartrato (4.4) e 20 ml della soluzione di solfato di rame (4.5).

N o t a :

Queste soluzioni dovranno essere aggiunte servendosi di due burette di precisione, o, meglio, di due pipette tarate di precisione.

Portare al volume di 100 ml con acqua distillata, omogeneizzare e lasciare riposare per 15 minuti a 30° C ± 2° C.

(1) - Vedi punto 9 "allegati".

Effettuare le misure fotometriche di ciascuna soluzione utilizzando la soluzione "0" come liquido di confronto, alla lunghezza d'onda di circa 550 nanometri, usando vaschette di spessore conveniente.

Tracciare quindi la curva di taratura riportando in ordinate le estinzioni specifiche (k) (1), o le estinzioni "E" (1) quando si siano usate nelle misure vaschette del medesimo spessore, ed in ascisse le quantità di biureto, espresse in mg, presenti nelle prove lette.

7.2. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi.

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g , 10 g del campione preparato. Scioglierli, con circa 150 ml di acqua in un pallone tarato da 250 ml; dopo soluzione completa portare a volume. Filtrare, se necessario.

N o t a 1

Se nella pesata effettuata sono contenuti più di 0,015 g di azoto ammoniacale, sciogliere la sostanza in un bicchiere da 250 ml con 50 ml di alcool metilico (4.1). Ridurre, per evaporazione, al volume di circa 25 ml. Travasare quantitativamente in un pallone tarato da 250 ml e portare a volume con acqua.

N o t a 2

Eliminazione dell'opalescenza : in caso di presenza di sostanze colloidali, si possono avere difficoltà durante la filtrazione. In questo caso la soluzione da sottoporre all'analisi dovrà essere preparata nel modo seguente: sciogliere la sostanza pesata in 150 ml di acqua, aggiungere 2 ml di acido cloridrico circa normale e filtrare la soluzione usando due filtri a porosità fine in un pallone tarato da 250 ml. Lavare con acqua fino a volume. Procedere poi come indicato al punto (7.3).

7.3. Analisi della soluzione

Secondo il titolo presunto di biureto, prelevare dalla soluzione preparata di cui al punto 7.2, servendosi di una pipetta tarata di precisione, una quantità di 25 o 50 ml e trasferirla in un pallone tarato da 100 ml. Se necessario neutralizzare usando una delle soluzioni 0,1 N (4.2 o 4.3) secondo il caso, utilizzando il rosso metile

(1) - Vedi punto 9 "allegati".

come indicatore, ed aggiungere poi, con la medesima precisione usata nella preparazione della curva di taratura, 20 ml della soluzione alcalina di tartrato di sodio e di potassio (4.4) e 20 ml della soluzione di solfato di rame (4.5). Portare a volume, omogeneizzare accuratamente e lasciare riposare 15 minuti a 30° C ± 2° C.

Effettuare quindi le misure fotometriche e calcolare il contenuto di biureto presente nell'urea.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Se C è il peso di biureto, in mg, ricavato dalla curva di taratura, e V il volume della parte aliquota prelevata :

$$\% \text{ biureto} = \frac{C \times 2,5}{V}$$

9. ALLEGATI

Se J_o è l'intensità di un fascio di raggi monocromatico (a lunghezza d'onda determinata) prima del suo passaggio attraverso un corpo trasparente e J è l'intensità di questo fascio di raggi dopo il passaggio, si definisce :

- Trasparenza : $T = \frac{J}{J_o}$

- Opacità : $O = \frac{J_o}{J}$

- Estinzione : $E = \log O$

- Estinzione specifica (estinzione riferita all'unità di spessore di strato attraversato) : $K = \frac{E}{s}$

- Costante di estinzione : $K = \frac{E}{c \times s}$

dove :

s = spessore dello strato attraversato espresso in cm,
c = concentrazione in mg per litro,
k = costante di estinzione caratteristica di ogni sostanza (legge di Lambert-Beer).

Metodi 2.6

DETERMINAZIONE DELLE DIVERSE FORME DI AZOTO IN PRESENZA L'UNA DELL'ALTRA

Metodo 2.6.1

NEI CONCIMI CONTENENTI L'AZOTO SOTTO FORMA NITRICA AMMONIACALE UREICA E CIANAMIDICA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione delle diverse forme di azoto presenti contemporaneamente in un concime.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica a qualsiasi concime contenente azoto nelle diverse forme.

3. PRINCIPIO

3.1. Azoto totale, solubile ed insolubile

Secondo la lista dei tipi di concime (allegati 1 A e 1 B della vigente legge) questa determinazione è limitata ai prodotti contenenti calciocianamide.

3.1.1. In assenza di nitrati: mineralizzazione diretta secondo Kjeldahl.

3.1.2. In presenza di nitrati : mineralizzazione secondo Kjeldahl dopo riduzione dei nitrati con ferro metallico e cloruro stannoso.

Nei due casi l'ammoniaca é determinata secondo le modalità descritte nel metodo 2.1.

N o t a

Se all'analisi la quantità trovata di azoto insolubile risultasse superiore alla mezza unità per cento, si dovrà concludere che il concime contiene forme di azoto insolubile non comprese nell'allegato 1 A della vigente legge.

3.2. Forme di azoto solubile

Sulla soluzione risultante da una sola pesata del campione si determinano, in diverse parti aliquote :

3.2.1. l'azoto totale solubile :

3.2.1.1. in assenza di nitrati : per mineralizzazione diretta secondo Kjeldahl,

3.2.1.2. in presenza di nitrati : mineralizzazione secondo Kjeldahl dopo riduzione dei nitrati secondo Ulsh. Nei due casi l'ammoniaca viene determinata secondo il metodo 2.1;

3.2.2. l'azoto totale solubile eccetto l'azoto nitrico : mineralizzazione secondo Kjeldahl dopo eliminazione dello azoto nitrico con solfato ferroso in ambiente acido ; l'ammoniaca viene determinata secondo il metodo 2.1;

3.2.3. l'azoto nitrico per differenza :

3.2.3.1. in assenza di cianamide, fra i risultati ottenuti operando secondo i punti 3.2.1.2 e 3.2.2 e/o fra il dato dell'azoto totale solubile (3.2.1.2) e la somma dello azoto ammoniacale e dell'azoto ureico (3.2.4 + 3.2.5),

3.2.3.2. in presenza di cianamide, fra i risultati ottenuti operando secondo i punti 3.2.1.2 e 3.2.2 e/o fra il dato dell'azoto totale solubile e la somma dei risultati ottenuti operando secondo i punti 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6;

3.2.4 l'azoto ammoniacale :

3.2.4.1. in presenza unicamente di azoto ammoniacale e ammoniacale più nitrico, secondo le modalità descritte nel metodo 1,

3.2.4.2. in presenza di azoto ureico e/o cianamidico, per distillazione a freddo in corrente d'aria dopo leggera alcalinizzazione. L'ammoniaca viene raccolta su acido solforico titolato e determinata secondo il metodo 2.1;

3.2.5. l'azoto ureico :

3.2.5.1. per trasformazione in azoto ammoniacale con ureasi e susseguente titolazione con acido cloridrico,

3.2.5.2 gravimetricamente per precipitazione con xantidrolo; l'azoto del biureto, coprecipitato, può essere assimilato all'azoto ureico senza commettere un errore rilevante, essendo la sua concentrazione nei concimi composti, in genere, molto debole,

3.2.5.3. per differenza secondo la seguente tabella :

Caso	N nitrico	N ammoniacale	N cianamidico	Differenza
1	assente	presente	presente	(3.2.1.1)-(3.2.4.2+3.2.6)
2	presente	presente	presente	(3.2.2) -(3.2.4.2.+ 3.2.6)
3	assente	presente	assente	(3.2.1.1) -(3.2.4.2)
4	presente	presente	assente	(3.2.2) - (3.2.4.2)

3.2.6. l'azoto cianamidico, per precipitazione come composto argentico : l'azoto nel precipitato, secondo Kjeldahl.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Solfato di potassio per analisi.

4.2. Ferro ridotto all'idrogeno, per analisi (la quantità prescritta deve poter ridurre almeno 50 mg di ázoto nitrico).

4.3. Solfocianuro di potassio per analisi.

4.4. Nitrato di potassio per analisi.

4.5. Solfato di ammonio per analisi.

4.6. Urea per analisi.

4.7. Acido solforico diluito 1 + 1 (v/v).

4.8. Soluzione titolata di acido solforico 0,2 N.

4.9. Soluzione concentrata di idrossido di sodio.

Soluzione acquosa circa al 30% (p/v) di NaOH, esente da ammoniaca.

4.10. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati, 0,2 N.

4.11. Soluzione di cloruro stannoso.

In 400 ml di acido cloridrico concentrato per analisi (d = 1,18) sciogliere 120 g di cloruro stannoso per analisi ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) e portare ad 1 litro con acqua. La soluzione deve essere assolutamente limpida e preparata immediatamente prima dell'uso.

N o t a

E' indispensabile verificare il potere riducente del cloruro stannoso: allo scopo sciogliere 0,5 g di $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, in 2 ml di acido cloridrico concentrato per analisi (d=1,18) e portare a 50 ml con acqua. Aggiungere quindi 5 g di sale di Seignette (tartrato sodico potassico), poi una quantità sufficiente di bicarbonato di potassio per analisi per rendere la soluzione alcalina al tornasole.

Titolare la soluzione con soluzione di iodio 0,1 N; indicatore la salda d'amido.

1 ml di soluzione di iodio 0,1 N corrisponde a 0,01128 g di $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; almeno l'80 % dello stagno totale presente nella soluzione così preparata dovrà trovarsi allo stato bivalente. Si dovranno quindi utilizzare per la titolazione almeno 35 ml di soluzione 0,1 N di iodio.

4.12. Acido solforico (d_{20} = 1,84).

4.13. Acido cloridrico diluito : 1 + 1 (v/v).

4.14. Acido acetico (96 - 100 %).

4.15. Soluzione di acido solforioo contenente circa il 30 % di H_2SO_4 (p/v).

4.16. Solfato ferroso in cristalli ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

4.17. Soluzione titolata di acido solforico, 0,1 N.

4.18. Alcol ottilico.

4.19. Soluzione satura di carbonato di potassio.

4.20. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio esente da carbonati 0,1 N.

4.21. Soluzione satura di idrossido di bario

4.22. Soluzione di carbonato di sodio al 10 % (p/v).
4.23. Acido cloridrico, 2 N

4.24. Soluzione titolata di acido cloridrico, 0,1 N.

4.25. Soluzione di ureasi.

Sospendere in 100 ml di acqua distillata 0,5 g di ureasi attiva. Portare a pH = 5,4, misurato al potenziometro, con soluzione di acido cloridrico.0,1 N. (4.24).

4.26. Xantidrolo.

Soluzione al 5 % in alcol metilico o etilico (4.31) (non utilizzare prodotti con alta percentuale di insolubile) la soluzione si conserva 3 mesi in bottiglia ermetica al riparo della luce.

4.27. Catàlizzatore.

Ossido di rame (CuO) : da 0,3 a 0,4 g per determinazione oppure una quantità equivalente di solfato di rame $5H_2O$;da 0,95 g a 1,25 g per ogni determinazione.

4.28. Pietra pomice in frammenti piccoli lavata in HCl e calcinata.

4.29. Soluzione di indicatore.

4.29.1. Indicatore misto.

Soluzione A : sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B; questo indicatore é violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.29.2. Soluzione di indicatore rosso metile.

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare al volume di 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (4 - 5 gocce) invece del precedente .

4.30. Cartine indicatrici.

Al tornasole, al blu di bromotimolo(o altre, sensibili a pH compresi fra 6 e 8).

4.31. Alcol metilico o etilico a 95°.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Apparecchio da distillazione.

Vedi metodo 2.1.

5.2. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ammoniacale secondo il punto 7.2.5.3 (vedi figura 6).

L'apparecchio è formato da un recipiente a collo normalizzato, di forma speciale, munito di tubulatura laterale chiudibile, di un tubo di raccordo con bolla di sicurezza e di un tubo perpendicolare per l'introduzione dell'aria. I tubi, al posto di raccordi normalizzati, possono essere collegati al recipiente per mezzo di un tappo di gomma forato. E' importante dare una forma conveniente alla parte terminale dei tubi di arrivo della aria, dovendo le bollicine gassose essere perfettamente ripartite nelle soluzioni contenute nel recipiente di reazione e nella bevuta di raccolta. Il migliore dispositivo è costituito da piccole estremità fungiformi di diametro esterno di 20 mm provviste di sei fori di 1 mm di diametro.

5.3. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ureico con l'ureasi secondo il punto 7.2.6.1.

L'apparecchio è formato da una bevuta da 300 ml, munita di un imbuto a rubinetto e di un piccolo gorgogliatore (vedi figura 7).

5.4. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

5.5. pH-metro.

5.6. Stufa termostatica.

5.7. Vetreria :

- pipette di precisione da 2, 5, 10, 20, 25, 50 e 100 ml,
- palloni di Kjeldahl, a collo lungo, da 300 e 500 ml,
- palloni tarati da 100, 250, 500 e 1000 ml,
- crogioli filtranti : porosità da 5 a 15 μ,
- mortai di vetro,

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Azoto totale, solubile ed insolubile

7.1.1. In assenza di nitrati

7.1.1.1. Attacco

Pesare, con l'approssimazione di ± 0,001 g, una quantità del campione preparato contenente al massimo 100 mg di azoto e trasferirla nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1). Aggiungere da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.1), il catalizzatore (4.27) e qualche frammento di petra pomice (4.28). Aggiungere in seguito 50 ml della soluzione di acido solforico diluito (4.7) e agitare prudentemente. Scaldare, dapprima moderatamente, agitando di tanto in tanto fino a che sia cessata la formazione eventuale di schiuma. Scaldare poi in modo da ottenere un'ebollizione regolare che si dovrà mantenere per un'ora dopo completa "chiarificazione" del liquido, evitando, con agitazioni periodiche, che particelle di sostanza aderiscano alle pareti del pallone.

Trascorso questo tempo, raffreddare, aggiungere prudentemente, agitando, circa 350 ml di acqua. Agitare di nuovo per omogeneizzare e far si che la dissoluzione si la più completa possibile. Lasciar raffreddare e raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1).

7.1.1.2. Distillazione dell'ammoniaca

Pipettare, nella bevuta di raccolta dell'apparecchio (5.1) 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8) e aggiungere l'indicatore prescelto (4.29.1 o 4.29.2). Fare attenzione che l'estremità del raccordo del refrigerante si trovi un centimetro sotto il livello della soluzione nella bevuta di raccolta.

Prendendo le precauzioni necessarie per evitare perdite di ammoniaca, aggiungere al pallone da distillazione una quantità di soluzione concentrata di idrossido di sodio (4.9) sufficiente per alcalinizzare fortemente il liquido (generalmente 120 ml bastano; un controllo può essere effettuato aggiungendo qualche goccia di fenolftaleina.A distillazione ultimata il liquido residuo nel pallone deve essere ancora fortemente alcalino Regolare il riscaldamento del pallone in modo da distillare circa 150 ml di liquido in mezz'ora. Controllare, con una cartina al tornasole (4.30), che la distillazione sia completa; in caso contrario distillare ancora 50 ml di liquido e ripetere il controllo, continuando così fino ad ottenere reazione neutra alla cartina (4.30). A questo punto abbassare la bevuta di raccolta, distillare ancora qualche ml di liquido e lavare l'estremità del raccordo al refrigerante . Titolare l'eccesso di acido nella bevuta di raccolta con la soluzione titolata 0,2 N di idrossido di sodio o di potassio (4.10).

7.1.1.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni e tenerne conto nel calcolo del risultato.

7.1.1.4. Espressione del risultato.

$$N\,\% = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8),

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,

M = peso del campione espresso in grammi.

7.1.2. In presenza di nitrati

7.1.2.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, una quantità del campione preparato contenente non più di 40 mg di azoto nitrico.

7.1.2.2. Riduzione dei nitrati

Stemperare la quantità pesata in un piccolo mortaio con 50 ml di acqua. Travasare, aiutandosi con una spruzzetta e impiegando la minima quantità di acqua, in un pallone di Kjeldahl da 500 ml. Aggiungere 5 g di ferro ridotto (4.2) e 50 ml di soluzione di cloruro stannoso (4.11). Agitare e lasciare a sé per mezz'ora, riagitando dopo 10 e 20 minuti.

7.1.2.3. Attacco

Trascorso il tempo prescritto, aggiungere al pallone 30 ml di acido solforico (4.12), 5 g di solfato di potassio (4.1), la quantità prescritta di catalizzatore (4.27) e qualche frammento di pietra pomice per regolare l'ebollizione (4.28). Scaldare moderatamente tenendo il pallone leggermente inclinato. Aumentare lentamente il riscaldamento agitando frequentemente il contenuto del pallone per rimettere l'eventuale deposito in sospensione. Il liquido annerisce dapprima per schiarirsi in seguito con formazione di una sospensione giallo-verde di solfato di ferro anidro. Continuare il riscaldamento per un'ora dopo l'ottenimento di una soluzione chiara, mantenendo una leggera ebollizione. Lasciare raffreddare . Diluire con precauzione con una

piccola quantità di acqua, diluendo in seguito, poco a poco, con altri 100 ml di acqua. Agitare e travasare quantitativamente il contenuto del matraccio in un pallone tarato da 500 ml lavando a più riprese con acqua. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.1.2.4. Analisi della soluzione

Con pipetta di precisione prelevare e travasare nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1), una parte aliquota della soluzione contenente un massimo di 100 mg di azoto. Diluire a circa 350 ml con acqua distillata e aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

7.1.2.5. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

7.1.2.6. Espressione del risultato

$$N\ \% = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8),

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,

M = peso del campione espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata di cui al punto 7.1.2.4.

7.2. Forme di azoto solubile

7.2.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 10 g del campione preparato e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.

7.2.1.1. Caso dei concimi non contenenti azoto cianamidico

Aggiungere al pallone 50 ml di acqua, e, in seguito, 20 ml della soluzione di acido cloridrico diluito (4.13). Agitare e lasciare a sè fino ad esaurimento dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica. Aggiungere quindi 400 ml di acqua e agitare per mezza ora in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto (5.4). Portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2.1.2. Caso dei concimi contenenti azoto cianamidico

Aggiungere al pallone 400 ml di acqua e qualche goccia di rosso metile (4.29.2). Se necessario, acidificare con acido acetico glaciale(4.14). Aggiungere 15 ml di acido acetico glaciale (4.14). Agitare in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto per due ore (5.4). Qualora ce ne fosse bisogno, riacidificare, durante l'operazione, con acido acetico glaciale (4.14). Portare a volume con acqua, omogeneizzare, filtrare immediatamente su filtro asciutto in recipiente asciutto e procedere senza indugio alla determinazione dell'azoto cianamidico.

Nei due casi descritti, dosare le diverse forme solubili di azoto il giorno stesso della solubilizzazione cominciando con le determinazioni dell'azoto cianamidico e dell'azoto ureico presenti.

7.2.2. <u>Azoto totale solubile</u>

7.2.2.1. In assenza di nitrati

Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1. o 7.2.1.2.) contenente al massimo 100 mg di azoto. Aggiungere 15 ml di acido solforico concentrato (4.12), 0,4 g di ossido di rame (o 1,25 g di solfato di rame) (4.27), e qualche frammento di pietra pomice per regolare l'ebollizione (4.28) Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più energicamente fino a che il liquido risulti incolore o leggermente verdastro e che vi sia netto sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento travasare quantitativamente il liquido nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

7.2.2.2. In presenza di nitrati

Pipettare, in una bevuta da 500 ml, una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente al massimo 40 mg di azoto nitrico (a questo punto dell'analisi non ha importanza la quantità totale di azoto presente in soluzione). Aggiungere 10 ml di soluzione di acido solforico al 30 % (4.15), 5 g di ferro ridotto (4.2) e coprire immediatamente la bevuta con un vetro d'orologio. Scaldare leggermente fino a che la reazione proceda vivace ma non tumultuosa: a questo punto arrestare il riscaldamento e lasciare a sè per almeno tre ore a temperatura ambiente. Aiutandosi con una spruzzetta, travasare poi quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 250 ml trascurando il ferro rimasto indisciolto. Portare a volume con acqua e omogeneizzare accuratamente . Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota della soluzione contenente un massimo di 100 mg di azoto. Aggiungere 15 ml di acido solforico concentrato (4.12), 0,4 g di ossido di rame (o 1,25g di solfato di rame) (4.27) e qualche frammento di pietra pomice per regolare l'ebollizione (4.28). Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più vivamente fino a che il liquido risulti incolore o leggermente Verdastro e che vi sia netto sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento, travasare quantitativamente il liquido nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.8). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

7.2.2.3. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

7.2.2.4. Espressione del risultato

$$N \% = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico. 0,2 N (4.8).

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,

M = peso del campione, espresso in grammi,presente nella parte aliquota prelevata ai punti 7.2.2.1 o 7.2.2.2.

7.2.3. Azoto totale solubile escluso l'azoto nitrico.

Pipettare in un pallone Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato contenente un massimo di azoto da dosare (totale - nitrico) pari a 50 mg . Diluire a 100 ml con acqua, aggiungere 5 g di solfato ferroso (4.16), 20 ml di acido solforico concentrato (4.12) e qualche frammento di pietra pomice per regolare l'ebollizione (4.28). Scaldare dapprima moderatamente, poi aumentare il riscaldamento fino a comparsa di fumi bianchi. Proseguire l'attacco per 15 minuti. Arrestare il riscaldamento, introdurre l'ossido di rame (4.27) come catalizzatore e riscaldare ancora fino a fumi bianchi per 10-15 minuti. Dopo raffreddamento travasare quantitativamente il liquido nel pallone da distillazione (5.1); diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione e proseguire la determinazione come prescritto al punto 7.1.1.2.

7.2.3.1. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

7.2.3.2. Espressione del risultato

$$N\ \% = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8.),

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,

M = peso del campione,espresso in grammi,presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

7.2.4. Azoto nitrico

7.2.4.1. In assenza di calciocianamide

E' ottenuto per differenza fra i risultati ottenuti ai punti 7.2.2.4 e 7.2.3.2 e/o fra il risultato ottenuto

al punto 7.2.2.4 e la somma dei risultati ottenuti ai punti 7.2.5.2 oppure 7.2.5.5 + 7.2.6.3 oppure 7.2.6.5 oppure 7.2.6.6.

7.2.4.2. In presenza di calciocianamide

E' ottenuto per differenza tra i risultati ottenuti ai punti 7.2.2.4 e 7.2.3.2 e anche fra i risultati ottenuti al punto 7.2.2.4 e la somma dei risultati ottenuti ai punti 7.2.5.5 + 7.2.6.3 oppure 7.2.6.5. oppure 7.2.6.6 + 7.2.7.

7.2.5. Azoto ammoniacale

7.2.5.1. In presenza unicamente di azoto ammoniacale o di azoto ammoniacale più azoto nitrico.

Pipettare nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1) una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1) contenente al massimo 100 mg di azoto ammoniacale. Aggiungere acqua fino a circa 350 ml e qualche frammento di pietra pomice (4.28) per facilitare l'ebollizione. Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione, aggiungere 20 ml della soluzione concentrata di idrossido di sodio (4.9) e distillare come descritto al punto 7.1.1.2.

7.25.2. Espressione del risultato

$$\text{N ammoniacale } \% = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bianco effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8),

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,

M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

7.2.5.3. In presenza di azoto ureico e/o cianamidico.

Pipettare nel pallone asciutto dell'apparecchio (5.2),

una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 oppure 7.2.1.2) contenente un massimo di 20 mg di azoto ammoniacale. Collegare le parti dell'apparecchio; pipettare nella bevuta di raccolta 50 ml esatti della soluzione titolata 0,1 N di acido solforico (4.17), la quantità prescritta dell'indicatore scelto (4.29.1 o 4.29.2), e aggiungere tanta acqua distillata da avere il livello del liquido 5 centimetri sopra l'uscita del tubo di sviluppo. Introdurre attraverso la tubulatura laterale dell'apparecchio tanta acqua distillata da portare il volume della parte aliquota prelevata a circa 50 ml. Per evitare la formazione di schiuma/durante il passaggio della corrente d'aria, aggiungere qualche goccia di alcol ottilico (4.18).

Alcalinizzare infine con 50 ml della soluzione satura di carbonato di potassio (4.19) ed iniziare immediatamente l'espulsione, dalla sospensione fredda, dell'ammoniaca così liberata. La viva corrente d'aria necessaria allo scopo (circa 3 litri minuto) viene preventivamente purificata facendola gorgogliare attraverso due bottiglie di lavaggio contenenti rispettivamente soluzioni diluite di acido solforico e di idrossido di sodio. Invece di utilizzare aria sotto pressione, si può aspirare l'aria necessaria con una pompa a vuoto all'uscita della bevuta di raccolta del distillato che dovrà, allo scopo, essere resa a tenuta per mezzo di un tappo a due fori che serviranno al passaggio del tubo di sviluppo e della tubulatura da unire alla pompa a vuoto. La distillazione dell'ammoniaca è generalmente completa dopo tre ore : è in ogni caso utile assicurarsene cambiando la bevuta. Terminata la distillazione, smontare la bevuta di raccolta dall'apparecchio, lavare le estremità del tubo di sviluppo e le pareti della bevuta stessa con poca acqua e titolare l'acido in eccesso con la soluzione titolata di idrossido di sodio 0,1 N (4.20).

7.2.5.4. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

7.2.5.5. Espressione del risultato

$$\text{N ammoniacale } \% = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,1 N (4.17),

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N utilizzati nella titolazione,

M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

7.2.6. <u>Azoto ureico</u>

7.2.6.1. Metodo all'ureasi

Pipettare, in un pallone tarato da 500 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente non più di 250 mg di azoto ureico. Per precipitare i fosfati aggiungere la soluzione satura di idrossido di bario (4.21) fino a che una nuova aggiunta, non provochi la comparsa di nuovo precipitato. Eliminare poi, per precipitazione con la soluzione al 10 % di carbonato di sodio (4.22), l'eccesso di ioni bario ed il calcio eventualmente presenti nella soluzione.

Lasciare depositare e controllare se la precipitazione è stata completa. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su filtro a pieghe. Pipettare 50 ml del filtrato nella bevuta da 300 ml dell'apparecchio (5.3). Acidificare con acido cloridrico 2 N (4.23) fino a pH = 3,0 misurato potenziometricamente (5.5). Portare in seguito a pH = 5,4 con la soluzione di idrossido di sodio 0,1 N (4.20).

Per evitare perdite di ammoniaca durante la decomposizione operata dall'ureasi, chiudere la bevuta con il tappo portante l'imbuto a rubinetto e un piccolo gorgogliatore (vedi figura) contenente esattamente 2 ml della soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.24). Attraverso l'imbuto a rubinetto aggiungere 20 ml della soluzione di ureasi (4.25) e lasciare a se per un'ora a 20-25° C. Pipettare quindi 25 ml della soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.24) nell'imbuto a

rubinetto, lasciare scolare la soluzione nella bevuta, lavare con un poco d'acqua. Trasferire quantitativamente nella bevuta il contenuto del gorgogliatore. Titolare l'eccesso di acido con la soluzione di idrossido di sodio 0,1 N (4.20) fino a pH = 5,4 misurato potenziometricamente.

7.2.6.2. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

7.2.6.3 Espressione del risultato

$$N \text{ ureico } \% = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 27 ml della soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.24).

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N utilizzati nella titolazione,

M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

N o t a 1

Dopo la precipitazione con le soluzioni di idrossido di bario e di carbonato di sodio, portare a volume, filtrare e neutralizzare il più rapidamente possibile.

N o t a 2

Il controllo della titolazione finale può ugualmente effettuarsi usando l'indicatore rosso metile (4.29.2), ma il punto di viraggio è difficile da cogliere.

7.2.6.4. Metodo gravimetrico allo xantidrolo

Pipettare, in un bicchiere da 250 ml, una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente non più di 20 mg di urea. Aggiungere 40 ml di acido acetico

(4.14) e agitare con un bacchetta di vetro per un minuto. Lasciare depositare l'eventuale precipitato per 5 minuti. Filtrare per filtro normale in un bicchiere da 100 ml, lavare con qualche goccia di acido acetico (4.14), poi aggiungere al filtrato, goccia a goccia e agitando continuamente con una bacchetta di vetro, 10 ml della soluzione di xantidrolo (4.26). Lasciare riposare fino a formazione del precipitato e a questo momento agitare ancora per 1 o 2 minuti. Lasciare a se' per un'ora e mezza. Filtrare su crogiolo filtrante in vetro (5.7), preventivamente tarato, aiutandosi con un leggero vuoto; lavare tre volte con 5 ml di alcol etilico (4.31) senza preoccuparsi di eliminare tutto lo acido acetico. Mettere il crogiolo in stufa a 130° C per un'ora (non oltrepassare i 145° C). Raffreddare in essiccatore e pesare.

7.2.6.5. Espressione del risultato

$$N \text{ (urea + biureto) } \% = \frac{6{,}67 \times m}{M}$$

dove :

m = peso del precipitato ottenuto, espresso in grammi,

M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

Effettuare la correzione per la prova in bianco; l'azoto del biureto può generalmente essere assimilato allo azoto ureico senza grandi errori, essendo il suo titolo, in valore assoluto, nei concimi composti, molto debole.

7.2.6.6. Metodo per differenza

Si può calcolare l'azoto ureico secondo la tabella seguente :

Caso	N nitrico	N ammoniacale	N cianamidico	N. ureico
1	assente	presente	presente	(7.2.2.4)-(7.2.5.5+7.2.7)
2	presente	presente	presente	(7.2.3.2)-(7.2.5.5+7.2.7)
3	assente	presente	assente	(7.2.2.4)-(7.2.5.5)
4	presente	presente	assente	(7.2.3.2)-(7.2.5.5)

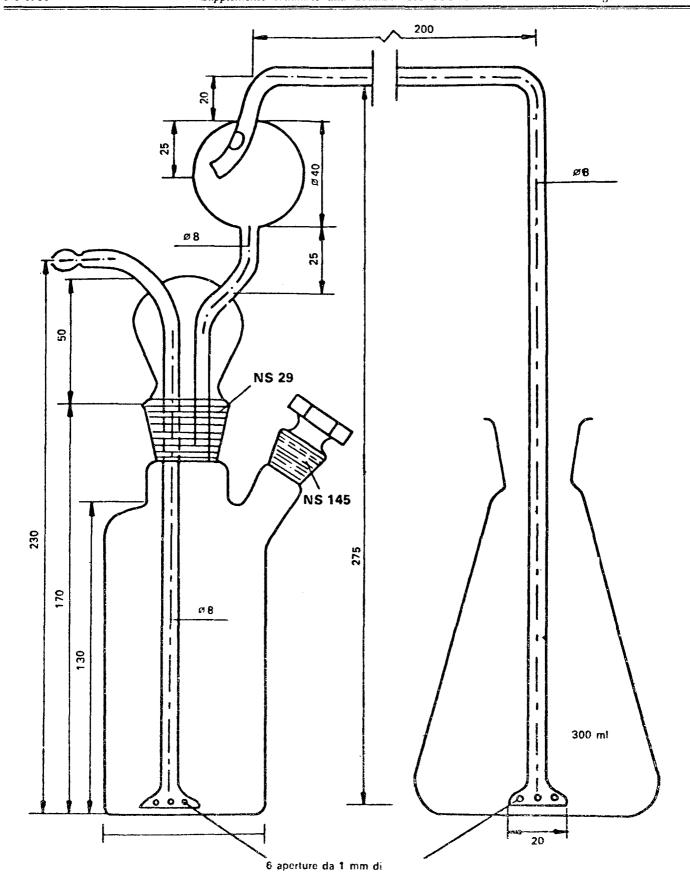



Figura 6

Apparecchio per il dosaggio dell'azoto ammoniacale

(7.2.5.3.)

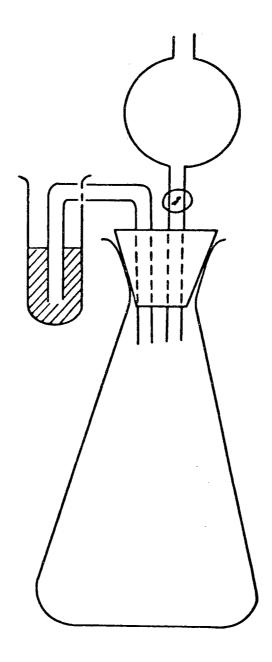



Figura 7

Apparecchio per il dosaggio dell'azoto ureico

(7.2.6.1.)

7.2.7. Azoto cianamidico

Prelevare una parte aliquota del filtrato (7.2.1.2), contenente da 10 a 30 mg di azoto cianamidico, e trasferirla in un bicchiere da 250 ml. Proseguire la determinazione secondo il metodo 2.4.

8. VERIFICA DEI RISULTATI

8.1. In certi casi è possibile trovare una differenza fra l'azoto totale determinato direttamente su di una pesata del campione (7.1) e l'azoto totale solubile (7.2.2). In ogni caso questa differenza non deve essere maggiore a 0,5 unità. In caso contrario il concime contiene forme di azoto insolubile non comprese nello allegato 1 A della vigente legge.

8.2. Per ogni metodo di determinazione, fare una prova in bianco nelle indentiche condizioni, e tenerne conto nel calcolo del risultato. Prima di ogni analisi, controllare il funzionamento degli apparecchi e la corretta applicazione delle tecniche con una soluzione campione contenente le diverse forme di azoto in proporzioni vicine a quelle del campione. Questa soluzione campione viene preparata partendo da soluzioni titolate di solfocianuro di potassio (4.3), di nitrato di potassio (4.4), di solfato di ammonio (4.5) e di urea (4.6).

Medoti 2.6.2.

DETERMINAZIONE DEL TITOLO DELLE DIFFERENTI FORME DI AZOTO NEI CONCIMI CONTENENTI L'AZOTO SOLAMENTE SOTTO FORMA NITRICA, AMMONIACALE ED UREICA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo semplificato di determinazioni delle differenti forme di azoto nei concimi che lo contengono solamente in forma nitrica, ammoniacale ed ureica.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica a tutti i concimi contenenti azoto esclusivamente nella forma nitrica, ammoniacale ed ureica.

3. PRINCIPIO

A partire da una medesima soluzione del campione, si determina su differenti parti aliquote :

3.1. l'azoto totale

3.1.1. in assenza di nitrati per kjeldahlizzazione diretta della soluzione,

3.1.2. in presenza di nitrati per kjeldahlizzazione su una parte aliquota proveniente dalla soluzione dopo riduzione secondo Ulsh; l'ammoniaca è dosata, nei due casi, come descritto nel metodo 2.1;

3.2. l'azoto totale solubile, ad eccezione dell'azoto nitrico, per kjeldahlizzazione dopo eliminazione in ambiente acido dell'azoto nitrico con solfato ferroso, dosando poi l'ammoniaca come descritto nel metodo 2.1;

3.3. l'azoto nitrico, per differenza fra il punto 3.1.2. e il punto 3.2 e/o fra l'azoto totale solubile (3.1.2.) e la somma dell'azoto ammoniacale ed ureico (3,4+3,5);

3.4. l'azoto ammoniacale; per distillazione a freddo dopo leggera alcalinizzazione; l'ammoniaca viene raccolta in una soluzione titolata di acido solforico e dosata come descritto nel metodo 2.1;

3.5. l'azoto ureico

sia

3.5.1. per trasformazione in ammoniaca con ureasi; l'ammoniaca viene titolata con una soluzione titolata di acido cloridrico,

sia

3.5.2. gravimetricamente con xantidrolo; il biureto coprecipitato si può assimilare all'azoto ureico senza grande errore, essendo il suo contenuto nei concimi composti generalmente debole in valore assoluto,

3.5.3. sia per differenza, secondo la tabella seguente :

Caso	N nitrico	N ammoniacale	N ureico
1	assente	presente	(3.1.1) - (3.4)
2	presente	presente	(3.2) - (3.4)

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata

4.1. Solfato di potassio per analisi

4.2. Ferro per analisi ridotto all'idrogeno (la quantità prescritta di ferro deve poter ridurre almeno 50 mg di azoto nitrico).

4.3. Nitrato di potassio per analisi .

4.4. Solfato d'ammonio per analisi.

4.5. Urea per analisi.

4.6. Soluzione titolata di acido solforico 0,2 N.

4.7. Soluzione concentrata di idrossido di sodio.

Soluzione acquosa contenente circa il 30 % (p/v) di NaOH ,esente da ammoniaca.

4.8. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N, esente da carbonati.

4.9. Acido solforico d_{20} = 1,84.

4.10. Acido cloridrico diluito : 1 + 1 in volume.

4.11. Acido acetico : 96 - 100 %.

4.12 Acido solforico.

Soluzione contenente circa il 30 % di H_2SO_4(p/v), esente da ammoniaca.

4.13. Solfato ferroso in cristalli ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

4.14. Soluzione titolata di acido solforico 0,1 N.

4.15. Alcol ottilico.

4.16. Soluzione satura di carbonato di potassio.

4.17. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N .

4.18. Soluzione satura di idrossido di bario.

4.19. Soluzione di carbonato di sodio al 10 % (p/v).

4.20. Acido cloridrico 2 N.

4.21. Soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N.

4.22. Soluzione di ureasi.

Sospendere 0,5 g di ureasi attiva in 100 ml d'acqua distillata. Aggiustare il pH potenziometricamente a 5,4 con l'acido cloridrico 0,1 N (4.21).

4.23. Xantidrolo

Soluzione al 5 % in alcol etilico o metilico (4.28) (non utilizzare prodotti con forte contenuto di insolubile). La soluzione si conserva 3 mesi, a riparo della luce, in bottiglia ben chiusa.

4.24. Catalizzatore.

Ossido di rame (CuO) da 0,3 a 0,4 g per ogni determinazione, oppure una quantità equivalente di solfato di rame ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), da 0,95 a 1,25 g, per ogni determinazione.

4.25 Pietra pomice granulare, lavata con acido cloridrico e calcinata.

4.26. Soluzioni di indicatori

4.26.1. Indicatore misto.

Soluzione A : Sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e completare ad 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g. di blu di metilene in acqua e portare a 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con due volumi della soluzione B; questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Si utilizzano, di questa soluzione di indicatore, 0,5 ml (10 gocce).

4.26.2. Soluzione di indicatore rosso metile : sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, completare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (4 - 5 gocce) al posto del precedente.

4.27. Cartine indicatrici.

Al tornasole, al blu di bromotimolo (o altre cartine sensibili ai pH da 6 ad 8).

4.28. Alcol etilico o metilico : soluzioni a 95°.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Apparecchio da distillazione : vedi metodo 2.1.

5.2. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ammoniacale secondo la tecnica analitica (7.5.3).

Vedi metodo 2.6.1. e figura 6).

5.3. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ureico secondo la tecnica all'ureasi (7.6.1).

Vedi metodo 2.6.1 e figura 7).

5.4. Agitatore meccanico rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

5.5. pH-metro.

5.6. Vetreria :

- pipette di precisione da 2,5,10,20,25,50 e 100ml,
- palloni di Kjeldahl, a collo lungo, da 300 e 500 ml,
- palloni tarati da 100,250,500 e 1000 ml,
- crogioli a setto poroso : diametro dei pori da 5 a 15 µ. ,
- mortai.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione da analizzare.

Pesare, con l'approssimazione di 1 mg, 10 g del campione e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.Aggiungere al pallone 50 ml di acqua e poi 20 ml di acido cloridrico diluito (4.10). Agitare e lasciare riposare fino a cessazione dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica. Aggiungere in seguito 400 ml di acqua e agitare per mezz'ora nell'agitatore. Portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2. Azoto totale

7.2.1. In assenza di nitrati

Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml,una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente al massimo 100 mg di azoto. Aggiungere 15 ml di acido solforico concentrato (4.9), 0,4 g di ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.24) e qualche pallina di vetro per regolare l'ebollizione. Scaldare moderatamente per iniziare l'attacco, poi più energicamente fino a che il liquido diventi incolore o leggermente verdastro e che i fumi bianchi si sviluppino nettamente. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml

con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.25). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire l'analisi come descritto al punto 7.1.1.2 del metodo 2.6.1.

7.2.2. In presenza di nitrati

Pipettare in una bevuta da 500 ml una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente al massimo 40 mg di azoto nitrico. A questo punto dell'analisi la quantità totale di azoto presente non ha importanza. Aggiungere 10 ml di acido solforico al 30 % (4.12), 5 g di ferro ridotto (4.2) e coprire immediatamente la bevuta con un vetro da orologio. Scaldare leggermente fino a che la reazione divenga viva ma non tumultuosa; a questo momento arrestare il riscaldamento e lasciare in riposo per almeno tre ore a temperatura ambiente. Travasare quantitativamente il liquido in un pallone tarato da 250 ml, trascurando il ferro rimasto insoluto. Portare a volume con acqua, omogeneizzare accuratamente e pipettare, in un pallone di Kjeldahl da 300 ml, una parte aliquota contenente al massimo 100 mg di azoto. Aggiungere 15 ml di acido solforico concentrato (4.9), 0,4 g di ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.24) e qualche pallina di vetro per regolare l'ebollizione. Scaldare moderatamente per iniziare l'attacco, poi più energicamente fino a che il liquido diventi incolore o leggermente verdastro e che i fumi bianchi si sviluppino nettamente. Dopo raffreddamento, trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.25). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire l'analisi come descritto al punto 7.1.1.2 del metodo 2.6.1.

7.2.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.2.4. Espressione del risultato

$$N\,\% = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N (4.8) impiegati per la prova in bianco effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.6),

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N (4.8) utilizzati per la analisi,

M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata secondo il paragrafo 7.2.1 o 7.2.2.

7.3. Azoto totale ad eccezione dell'azoto nitrico

7.3.1. Analisi

Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente un massimo di 50 mg di azoto da dosare. Diluire a 100 ml con acqua, aggiungere 5g di solfato ferroso (4.13), 20 ml di acido solforico concentrato (4.9) e qualche pallina di vetro per regolare l'ebollizione. Scaldare dapprima moderatamente, poi aumentare il riscaldamento fino a sviluppo di fumi bianchi. Proseguire l'attacco per 15 minuti; arrestare il riscaldamento, introdurre nel pallone 0,4 g di ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.24). Scaldare di nuovo e mantenere a sviluppo di fumi bianchi da 10 a 15 minuti. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente il contenuto del pallone di Kjeldahl nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1). Diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.25) Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione e proseguire l'analisi come descritta al punto 7.1.2 del metodo 2.6.1.

7.3.2. Prova in bianco

Vedi punto 7.2.3.

7.3.3. Espressione del risultato

$$N\ \%\ (\text{totale} - \text{nitrico}) = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N (4.8) impiegati per la prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.6),

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N (4.8) utilizzati per l'analisi,

M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata secondo il punto 7.3.1.

7.4. Azoto nitrico

E' ottenuto per differenza fra i risultati :

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3)

oppure

7.2.4. - (7.5.3 + 7.6.5)

oppure

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6).

7.5. Azoto ammoniacale

7.5.1. Analisi

Pipettare nel recipiente asciutto dell'apparecchio (5.2) una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente al massimo 20 mg di azoto ammoniacale. Raccordare l'apparecchio. Pipettare nella bevuta da 300 ml esattamente 50 ml di una soluzione titolata di acido solforico 0,1 N (4.14),la quantità prescritta dall'indicatore scelto 4.26.1 o 4.26.2) e tanta acqua distillata per portare il livello del liquido a circa 5 cm. al di sopra dell'apertura del tubo di arrivo del gas. Introdurre attraverso il collo laterale del recipiente di sviluppo, dell'acqua distillata fino ad avere un volume di circa 50 ml. Agitare. Per evitare la formazio zione di schiuma che disturba durante il passaggio della corrente gassosa, aggiungere qualche goccia di alcol ottilico (4.15). Alcalinizzare infine con 50 ml della

soluzione satura di carbonato di potassio (4.16) e cominciare immediatamente ad espellere dalla sospensione fredda l'ammoniaca così liberata. L'intensa corrente d'aria necessaria (circa 3 litri/minuto) è previamente purificata per gorgogliamento in bottiglie di lavaggio contenenti acido solforico diluito e idrossido di sodio diluito. Invece di utilizzare aria compressa, si può aspirare l'aria necessaria con una pompa a vuoto all'uscita della bevuta di raccolta del distillato che dovrà, allo scopo, essere resa a tenuta per mezzo di un tappo a due fori che serviranno al passaggio del tubo di sviluppo e della tubatura da unire alla pompa a vuoto. La distillazione dell'ammoniaca è generalmente completa dopo 3 ore : è in ogni caso utile assicurarsene cambiando la bevuta. Terminata la distillazione, smontare la bevuta di raccolta dall'apparecchio, lavare l'estremità del tubo di sviluppo e le pareti della bevuta stessa con poca acqua e titolare l'acido in eccesso con la soluzione titolata di idrossido di sodio 0,1 N (4.17).

7.5.2. Prova in bianco

Vedi punto 7.2.3.

7.5.3. Espressione del risultato

$$\text{N ammoniacale \%} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N (4.17) utilizzati per la prova in bianco, effettuata con 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,1 N (4.14),

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N (4.17) utilizzati per la analisi,

M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi.

7.6. Azoto ureico

7.6.1. Metodo all'ureasi

Pipettare, in un pallone tarato da 500 ml, una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente un massimo di 250 mg di azoto ureico. Per precipitare i fosfati, aggiungere una quantità conveniente di soluzione satura di idrossido di bario (4.18) e continuare fino a che una addizione supplementare non produca più precipitato. Eliminare poi l'eccesso di ioni bario (e degli ioni calcio eventualmente in soluzione) con la soluzione al 10 % di carbonato di sodio, (4.19). Lasciare depositare e controllare se la precipitazione è stata totale. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su un filtro a pieghe. Pipettare 50 ml del filtrato nella bevuta da 300 ml dell'apparecchio (5.3). Acidificare con acido cloridrico 2 N (4.20) fino a pH = 3,0 controllato potenziometricamente. Portare poi il pH a 5,4 con la soluzione di idrossido di sodio 0,1 N (4.17). Per evitare perdite di ammoniaca durante la decomposizione operata dall'ureasi , chiudere la bevuta con il tappo munito di imbuto a rubinetto e di un piccolo gorgogliatore (vedi figura 7) contenente esattamente 2 ml della soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.21). Attraverso l'imbuto a rubinetto aggiungere 20 ml della soluzione di ureasi (4.22) e lasciare a sé per un'ora a 20-25°C. Pipettare quindi 25 ml della soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.2) nell'imbuto a rubinetto, lasciare scolare la soluzione nella bevuta, lavare con poca acqua. Trasferire quantitativamente nella bevuta il contenuto del gorgogliatore e titolare l'eccesso di acido con la soluzione di idrossido di sodio 0,1 N (4.17) fino a pH = 5,4 misurato potenziometricamente.

N o t a 1

Dopo la precipitazione con la soluzione di idrossido di bario e di carbonato di sodio, portare a volume, filtrare e neutralizzare il più rapidamente possibile.

N o t a 2

Il controllo della titolazione si può ugualmente effettuare con l'indicatore (4.26) ma in questo caso il viraggio è più difficile da cogliere.

7.6.2. Prova in bianco

Vedi punto 7.2.3.

7.6.3. Espressione del risultato

$$N\ (\text{ureico})\ \% = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N (4.17) utilizzata per la prova in bianco , effettuata esattamente nelle medesime condizioni dell'analisi,

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N (4.17) utilizzati per la analisi,

M = peso del campione espresso in grammi presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi.

7.6.4. Metodo gravimetrico allo xantidrolo

Pipettare, in un bicchiere da 100 ml,una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente non più di 20 mg di urea. Aggiungere 40 ml di acido acetico (4.11). Agitare con una bacchetta di vetro per un minuto e lasciare depositare l'eventuale precipitato per 5 minuti. Filtrare per filtro normale in un bicchiere da 100 ml, lavare con qualche goccia di acido acetico (4.11), poi aggiungere al filtrato, goccia a goccia e agitando continuamente con una bacchetta di vetro, 10 ml della soluzione di xantidrolo (4.23). Lasciare riposare fino a formazione del precipitato e, quindi, agitare ancora per uno o due minuti. Lasciare a se'per un'ora e mezza . Filtrare su crogiolo filtrante in vetro, previamente tarato, aiutandosi con un leggero vuoto; lavare tre volte con 5 ml di alcol etilico (4.28) senza preoccuparsi di eliminare tutto l'acido acetico. Mettere il crogiolo in stufa per un'ora a 130° C (non oltrepassare i 145° C) raffreddare in essiccatore e pesare.

7.6.5. Espressione del risultato

$$N\ (\text{ureico})\ \% = \frac{6{,}67 \times m}{M}$$

dove :

m = peso del precipitato ottenuto, espresso in grammi,

M = peso del campione presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione, espresso in grammi.

Effettuare la correzione per la prova in bianco; l'azoto del biureto può generalmente essere assimilato all'azoto ureico senza grande errore, essendo il suo titolo nei concimi composti, in valore assoluto, molto debole.

7.6.6. Metodo per differenza

L'azoto ureico può ugualmente essere calcolato secondo la tabella seguente :

Caso	N nitrico	N ammoniacale	N ureico
1	assente	presente	(7.2.4)-(7.5.3)
2	presente	presente	(7.3.3)-(7.5.3)

8. VERIFICA DEI RISULTATI

Prima di ogni analisi controllare il funzionamento degli apparecchi e la corretta esecuzione della tecnica con una soluzione campione contenente le diverse forme d'azoto in proporzioni vicine partendo da soluzioni titolate di nitrato di potassio (4.3), di solfato d'ammonio (4.4) e di urea (4.5).

Metodi 3

FOSFORO

Metodo 3.1

ESTRAZIONE

Metodo 3.1.1

ESTRAZIONE DEI FOSFATI SOLUBILI NEGLI ACIDI MINERALI

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili negli acidi minerali.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente ai concimi fosfatici figuranti nell'allegato 1 A e 1 B della vigente legge.

3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati del concime con una miscela di acido nitrico e di acido solforico.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Acido solforico (d 20° C = 1,84).

4.2. Acido nitrico (d 20° C = 1,40).

5. APPARECCHIATURA

Vetreria normale di laboratorio

5.1. Pallone Kjeldahl di capacità di almeno 500 ml, oppure pallone da 250 ml munito di un refrigerante a ricadere.

5.2. Pallone tarato da 500 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di ±0,001 g, 2,5 g del campione preparato e trasferirli nel recipiente di attacco (5.1) asciutto.

7.2. Estrazione

Addizionare 15 ml di acqua, agitare per mettere la sostanza in sospensione; aggiungere poi 20 ml di acido nitrico (4.2) e, prudentemente, 30 ml di acido solforico (4.1).

Cessata l'eventuale vivace reazione iniziale, portare lentamente il contenuto del pallone all'ebollizione e mantenervelo per 30 minuti.

Lasciare raffreddare ed aggiungere, con prudenza ed agitando, circa 150 ml di acqua. Fare bollire ancora per 15 minuti.

Raffreddare completamente e trasferire quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 500 ml. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su filtro a pieghe asciutto, esente da fosfati scartando la prima frazione di filtrato.

7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota del filtrato limpido, secondo le modalità descritte nel metodo 3.2.

Metodo 3.1.2

ESTRAZIONE DEI FOSFATI SOLUBILI NELL'ACIDO FORMICO AL 2 %

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nell'acido formico al 2 % (p/v).

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente ai fosfati naturali "teneri".

3. PRINCIPIO

Per differenziare i fosfati naturali "duri" dai fosfati naturali "teneri" si estraggono i fosfati solubili nell'acido formico al 2 % (p/v) operando in condizioni determinate.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido formico al 2 % (p/v)

Nota

Diluire 82 ml di acido formico (al 98-100 %, $d_{20} = 1,22$) a 5 l con acqua distillata.

5. APPARECCHIATURA

Apparecchiatura normale di laboratorio.

5.1. Pallone tarato da 500 ml. La taratura deve lasciare sufficiente spazio per una buona agitazione del liquido (ad esempio : pallone di Stohmann).

5.2. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,01 g, 5 g del campione preparato e trasferirlo in un pallone asciutto da 500 ml (5.1).

7.2. Estrazione

Agitando continuamente, aggiungere una soluzione di acido formico al 2 %, a 20° C ± 1, fino a circa

un centimetro dal segno di taratura; portare poi a volume con la medesima soluzione. Tappare ed agitare per trenta minuti in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto, mantenendo la temperatura della soluzione a 20 ° C ± 2.

Filtrare poi su filtro a pieghe asciutto esente da fosfati in un recipiente asciutto, scartando la prima frazione di filtrato.

7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota del filtrato limpido, secondo le modalità descritte nel metodo 3.2.

Metodo 3.1.3

ESTRAZIONE DEI FOSFATI SOLUBILI NELL'ACIDO CITRICO AL 2 %

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nell'acido citrico al 2 % (p/v).

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente alle scorie di defosforazione (vedi allegato 1 A e 1 B della vigente legge).

3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati del concime con una soluzione di acido citrico al 2 % in condizioni determinate.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata.

4.1. Soluzione di acido citrico al 2 % (p/v), preparata con acido citrico per analisi ($C_5H_8O_7 \cdot H_2O$).

N o t a

Controllare la concentrazione di questa soluzione in acido citrico per titolazione di un'aliquota di

10 ml con una soluzione 0,1 N di idrossido di sodio; indicatore fenolftaleina.Se la soluzione è esatta si dovranno impiegare 28,55 ml di oda.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g , 5 g del campione preparato e trasferirli nel recipiente asciutto, bottiglia o pallone a collo sufficientemente largo, di capacità di almeno 600 ml per permettere una agitazione completa.

7.2. Estrazione

Aggiungere al recipiente 500 ± 1 ml di soluzione di acido citrico alla temperatura di 20° C ± 1° C. Aggiungendo la prima porzione di reattivo, agitare vigorosamente per evitare la formazione di grumi ed impedire che particelle di sostanza aderiscano alle pareti del recipiente. Tappare il recipiente ed agitare, in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto, per esattamente 30 minuti, alla temperatura di 20°C ± 2°C.

Trascorso questo tempo, filtrare immediatamente su di un filtro a pieghe,esente da fosfati,asciutto, in un recipiente asciutto, scartando i primi 20 ml di filtrato. Continuare la filtrazione fino ad ottenere la quantità di soluzione necessaria per la determinazione dei fosfati.

7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota della soluzione filtrata, secondo le modalità descritte al metodo 3.2.

Metodo 3.1.4.

ESTRAZIONE DI FOSFATI SOLUBILI NEL CITRATO AMMONICO NEUTRO

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nel citrato ammonico neutro.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica a tutti i concimi per i quali è prevista la solubilità in citrato ammonico neutro.

3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati alla temperatura di 65°C con una soluzione di citrato ammonico neutro(pH = 7,0) in condizioni determinate.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione neutra di citrato ammonico(pH=7,0).

Questa soluzione deve contenere 185 g di acido citrico per analisi,per litro , deve avere un peso specifico, a 20°C,di 1,09 ed un pH di 7,0.

Il reattivo si prepara nel modo seguente :

Sciogliere in circa 1,5 l di acqua, 370 g di acido citrico per analisi ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) e portare quasi a neutralità aggiungendo 345 ml di soluzione di ammoniaca (28 - 29 % di NH_3). Se la concentrazione di NH_3 è inferiore al 28 %, aggiungere una quantità di soluzione di ammoniaca corrispondentemente maggiore, riducendo in proporzione la quantità di acqua usata per sciogliere l'acido citrico.

Raffreddare e portare esattamente a neutralita' tenendo immersi nella soluzione gli elettrodi di un pH-me

tro, aggiungendo goccia a goccia agitando continuamente con un agitatore altra soluzione di ammoniaca al 28 - 29 % fino ad ottenere esattamente il pH di 7,0 alla temperatura di 20°C . A questo punto portare al volume di 2 l e controllare nuovamente il pH. Conservare il reattivo in recipiente a chiusura ermetica e controllare periodicamente il pH.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Bicchiere da 2 l.

5.2. PH-metro.

5.3. Bevute da 200 o 250 ml.

5.4. Palloni tarati da 500 e 2.000 ml.

5.5. Bagno termostatico capace di mantenere la temperatura di 65°C, munito di un agitatore conveniente (vedi ad esempio la figura 8)

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

In una bevuta da 200 o 250 ml,contenente 100 ml della soluzione di citrato ammonico neutro previamente riscaldati a 65°C, trasferire la quantità del campione preparato pari ad 1 o 3 g (± 0,001 g) secondo il tipo di concime (vedi allegati 1 A e 1 B della vigente legge).

7.2. Estrazione

Tappare ermeticamente la bevuta ed agitare per mettere il campione in sospensione evitando la formazione di grumi. Togliere per un'istante il tappo per equilibrare la pressione e richiudere la bevuta. Immergere la bevuta in un bagnomaria regolato per mantenere esattamente la temperatura di 65°C e fissarla all'agitatore (vedi figura). Durante l'agitazione il livello

della sospensione nella bevuta dovrà constantemente essere al disotto del livello dell'acqua del bagnomaria (1). L'agitazione meccanica sarà tale da mantenere sempre il campione in sospensione.

Dopo esattamente un'ora di agitazione a 65° C, togliere la bevuta dal bagno, raffreddare immediatamente in corrente d'acqua fino a temperatura ambiente, e, senza attendere, travasare quantitativamente il contenuto della bevuta in un pallone tarato da ml 500 aiutandosi con una spruzzetta. Portare a volume con acqua, omogeneizzare accuratamente e filtrare su di un filtro a pieghe, asciutto, a velocità media, esente da fosfati, in recipiente asciutto, scartando le prime frazioni di filtrato (circa 50 ml). Raccogliere in seguito circa 100 ml di liquido.

7.3. Determinazione

Determinare, nella soluzione limpida ottenuta, i fosfati secondo il metodo 3.2.

Metodi 3.1.5.

ESTRAZIONE CON CITRATO AMMONICO ALCALINO

Metodo 3.1.5.1

Estrazione dei fosfati solubili nel citrato di ammonio alcalino (secondo Petermann a 65°C)

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione a caldo dei fosfati solubili nel citrato ammonico alcalino.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente al fosfato bicalcico precipitato biidrato ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$).

(1) In mancanza di un agitatore meccanico, si può agitare a mano ogni 5 minuti.

3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati alla temperatura di 65°C con una soluzione alcalina di citrato ammonico (Petermann) in condizioni determinate.

4. REATTIVI

4.1. Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.2. Soluzione di Petermann

C a r a t t e r i s t i c h e

Acido citrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) : 173 g/l

Ammoniaca : N ammoniacale : 42 g/l

pH : compreso fra 9,4 e 9,7

P r e p a r a z i o n e a p a r t i r e d a c i t r a t o b i a m m o n i c o

In un pallone tarato da 5 l, sciogliere 931,0 g di citrato biammonico ($C_6H_{14}N_2O_7$ peso molecolare = 226,19) in circa 3500 ml di acqua. Aggiungere a piccole porzioni, agitando e raffreddando in bagno di acqua corrente, una soluzione di ammoniaca di d 20°C = 0,906. Di questa soluzione, che corrisponde ad una percentuale in peso di N ammoniacale di 20,81, sono necessari 502 ml. Portare la temperatura della soluzione a 20°C e completare il volume a 5000 ml con acqua distillata.

P r e p a r a z i o n e a p a r t i r e d a a c i d o c i t r i c o e d a m m o n i a c a

In un recipiente da circa 5 l , sciogliere 865,0 g di acido citrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) in circa 2500 ml di acqua. Aggiungere a piccole porzioni, agitando e raffreddando in bagno d'acqua corrente, una soluzione di ammoniaca di d 20°C = 0,906 servendosi di un imbuto a rubinetto a gambo lungo con la punta immersa nella soluzione citrica. Di questa soluzione, che corrisponde ad una percentuale in peso di N ammoniacale di 20,81, sono necessari 1114 ml . Portare la temperatura della soluzione a 20°C, travasarla in un pallone ta

rato da 5000 ml e portare a volume con acqua distillata.

Controllo del titolo in azoto ammoniacale

Pipettare 25 ml della soluzione in un pallone tarato da 250 ml e portare a volume con acqua distillata; omogeneizzare, e su 25 ml di questa ultima soluzione determinare l'azoto ammoniacale secondo il metodo 2.1. Se la soluzione in esame è corretta, si dovranno impiegare, nella distillazione, 15 ml di soluzione di acido solforico 0,5 N. Se il titolo in N ammoniacale così determinato non raggiungesse o superasse i 42 g/l, aggiungere alla soluzione una certa quantità, ad esempio 1 l, di una nuova soluzione di citrato ammonico, preparata come la precedente, ma contenente, in eccesso o in difetto, la quantità calcolata di ammoniaca necessaria a raggiungere la concentrazione prescritta. E' necessario in tale caso effettuare un secondo controllo del titolo in azoto ammoniacale.
le trovato fosse superiore a 42 g/l, si potrà scacciare l' NH_3 in eccesso o per mezzo di una corrente di gas inerte, o per mezzo di un moderato riscaldamento fino a raggiungere il pH di 9,7. Si effettuerà poi un secondo controllo.
Se il titolo in N ammoniacale fosse inferiore a 42 g/l, occorrerà aggiungere un peso M, od un volume V di soluzione di ammoniaca così calcolati :

$$M = (42 - n \times 2,8) \times \frac{500}{20,81}; \quad V = \frac{M}{0,906} \text{ ml a } 20°C$$

dove n = ml di acido solforico 0,5 N impiegati nella titolazione

Se V sarà inferiore a 25 ml lo si aggiungerà direttamente nel pallone da 5 l assieme ad una quantità di acido citrico pari a g 0,173·V .

Se V sarà superiore a 25 ml converrà preparare un nuovo litro di reattivo nelle condizioni seguenti :

Pesare 173 g di acido citrico. Scioglierli in 500 ml di acqua, aggiungere con le precauzioni indicate sopra, 225 + 1,206·V ml della soluzione di ammoniaca che si è usata nella preparazione dei primi 5 l . Portare a volume con acqua, omogeneizzare ed aggiungere la soluzione ai 4,974 l preparati precedentemente.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Bagnomaria termostatato a 65°C ± 1°C (fig. 8)

5.2. Pallone tarato da 500 ml. La taratura deve lascia re sufficiente spazio per una buona agitazione del liquido (ad es. pallone di Stohmann).

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

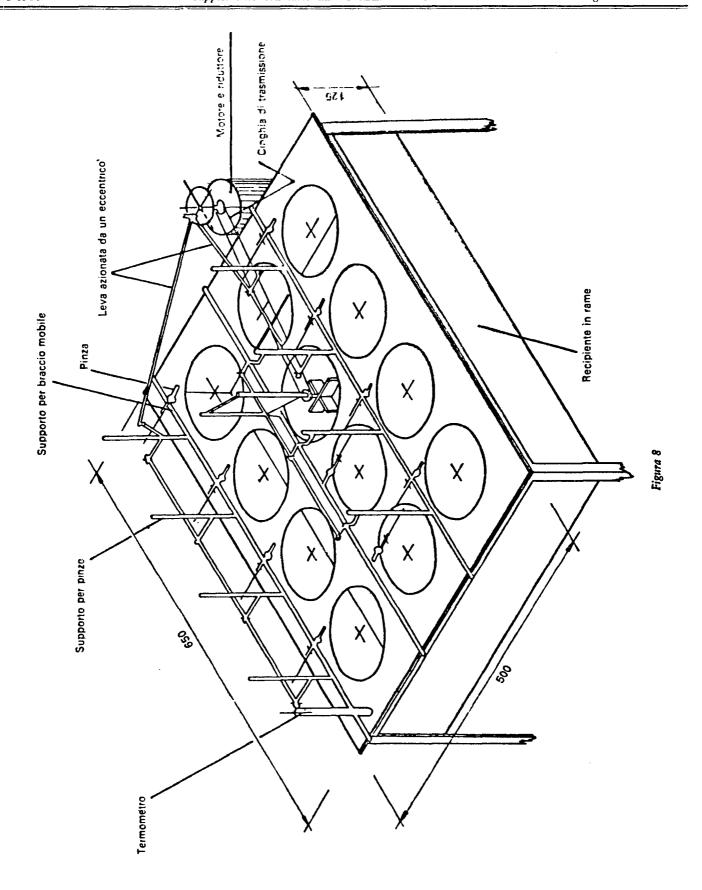
7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 1 g del campione preparato e trasferirlo in un pallone ta rato da 500 ml (5.2).

7.2. Estrazione

Aggiungere al contenuto del pallone 200 ml della soluzione alcalina di citrato di ammonio (4.1.).

Supporto per braccio mobile
Pinza
Leva azionata da un eccentrico'
Motore e riduttore
Cinghia di trasmissione
125
Recipiente in rame
Supporto per pinze
650
500
Termometro

Figura 8

Tappare il pallone, agitare vigorosamente per evitare la formazione di grumi ed impedire che particelle di sostanza aderiscano alle pareti del pallone.

Mettere il pallone in un bagnomaria, termostatato a 65° C ± 1° C ed agitare ogni 5 minuti durante mezz'ora, avendo cura, dopo ogni agitazione di stappare momentaneamente il pallone per equilibrare la pressione. Il livello della soluzione nel pallone dovra' essere mantenuto sotto il livello dell'acqua del bagno maria. Lasciare ancora il pallone immerso nel bagnomaria a 65°C per un'ora, agitando ogni 10 minuti. Trascorso questo tempo, raffreddare a temperatura ambiente (circa 20°C), portare a volume con acqua distillata, omogeneizzare e filtrare su filtro a pieghe asciutto, esente da fosfati, scartando le prime frazioni di filtrato.

7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota della soluzione ottenuta, secondo le modalità descritte al metodo 3.2.

Metodo 3.1.5.2.

Estrazione dei fosfati solubili nel citrato di ammonio alcalino, (secondo Petermann a temperatura ambiente)

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione a freddo dei fosfati solubili nel citrato ammonico alcalino.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente ai fosfati termici.

3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati alla temperatura di circa 20°C con una soluzione alcalina di citrato ammonico (Petermann), in condizioni determinate.

4. REATTIVI

Vedi metodo 3.1.5.1.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Vetreria normale di laboratorio, accuratamente lavata, e pallone tarato da 250 ml. La taratura deve lasciare sufficiente spazio per una buona agitazione del liquido (ad esempio : pallone di Stohmann).

5.2. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g , 2,5 g del campione preparato , e trasferirl in un pallone tarato da 250 ml (5.1).

7.2. Estrazione

Aggiungere una piccola quantità della soluzione di citrato ammonico alla temperatura di 20°C ed agitare vigorosamente per evitare la formazione di grumi ed impedire che particelle di sostanze aderiscano alle pareti del pallone;completare il volume con la medesima soluzione di citrato ammonico e tappare il pallone.

Agitare per due ore in agitatore meccanico da 35 a 40 rotazioni al minuto (5.2). Trascorso questo tempo, filtrare immediatamente attraverso un filtro a pieghe, asciutto, esente da fosfati,in un recipiente asciutto, scartando la prima frazione di filtrato,.

7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota della soluzione ottenuta, secondo le modalità descritte al metodo 3.2.

Metodo 3.1.5.3

Estrazione dei fosfati solubili nel citrato ammonico alcalino di Joulie

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nel citrato ammonico alcalino di Joulie.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica a tutti i concimi fosfatici semplici e composti nei quali i fosfati si trovano allo stato di sali "allumino-calcici".

3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati alla temperatura di circa 20°C in condizioni ben definite, ed eventualmente in presenza di 8-idrossichinolina, con una soluzione di citrato ammonico alcalino (Joulie).

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione alcalina di citrato ammonico secondo Joulie.

Questa soluzione contiene 400 g di acido citrico e 153 g di ammoniaca per litro. Il titolo in ammoniaca libera è di circa 55 g/l; si può preparare secondo uno dei modi descritti di seguito.

4.1.1. In un pallone tarato da 1l munito di tappo sciogliere 400 g di acido citrico per analisi ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) in circa 600 ml di ammoniaca (d 20°C = 0,925 = 200 g di NH_3/l). L'acido citrico è aggiunto in porzioni successive di circa 50-80 g , raffreddando in modo che la temperatura della soluzione non superi i 50°C. Completare il volume di 1 l con la soluzione di ammoniaca.

4.1.2. In un pallone tarato da 1 l sciogliere 432 g di citrato biammonico per analisi ($C_6H_{14}N_2O_7$). Aggiungere 440 ml di soluzione di ammoniaca (d 20°C = 0,925) e completare il volume con acqua.

N o t a

Controllo della quantità di ammoniaca libera : prelevare 10 ml di soluzione di citrato e diluirli, in un pallone tarato, a 250 ml con acqua distillata. Su 25 ml di questa soluzione determinare l'azoto ammoniacale secondo il metodo 2.1. (variante "c").

1 ml di H_2SO_4 0,5 N = 0,008516 g di NH_3.

Operando in queste condizioni, il reattivo è considerato idoneo quando i ml di acido 0,5 N consumati nella titolazione sono compresi fra 17,8 e 18.

Si aggiungeranno 4,25 ml di soluzione di ammoniaca (d 20°C = 0,925) per ogni frazione di 0,1 ml in difetto rispetto al minimo di 17,8 ml.

4.2. 8-idrossichinolina in polvere.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Mortaio, con pestello, di 8 cm di diametro in vetro o porcellana

5.2. Palloni tarati da 500 ml

5.3. Pallone tarato da 1 l.

5.4. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare con l'approssimazione di 0,0005 g , 1 g del campione preparato , e trasferirli nel mortaio. Umidificare con circa una dozzina di gocce di soluzione di citrato (4.1.) e disgregare accuratamente con pestello.

7.2. Estrazione

Aggiungere 20 ml della soluzione di citrato (4.1.) e stemperare la pasta nel liquido, lasciare decantare per circa 1 minuto.

Versare il liquido in un pallone tarato da 500 ml evitando di versare le particelle più grosse che possano essere sfuggite alla prima disgregazione. Disgregare ancora il residuo con altri 20 ml di soluzione di citrato ripetendo l'operazione descritta, 5 volte complessivamente, per trasferire tutto il prodotto nel pallone. La quantità totale di citrato utilizzata dovrà essere di circa 100 ml.

Lavare mortaio e pestello con 40 ml di acqua distillata trasferendo il liquido nel pallone tarato.

Tappare il pallone ed agitare per 3 ore con l'agitatore (5.4.) da 35 a 40 rotazioni al minuto.

Lasciare riposare per 15-16 ore, poi agitare nuovamente nell'agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto per 3 ore. Avere l'avvertenza di mantenere la temperatura, durante l'intera estrazione, a 20°C ± 2°C.

Portare a volume con acqua distillata, filtrare su filtro asciutto scartando la prima frazione e raccogliere il filtrato limpido in un recipiente asciutto.

7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota del filtrato limpido secondo il metodo 3.2.

8. ALLEGATI

L'uso dell'8-idrossichinolina rende possibile l'applicazione di questo metodo ai concimi contenenti magnesio . L'impiego di questo reattivo (4.2) è consigliato quando il rapporto fra i titoli in magnesio e in anidride fosforica è superiore a 0,03 ($Mg/P_2O_5 > 0,03$). In questo caso aggiungere alla pesata del campione già inumidita in mortaio, 3 g di 8-idrossichinolina . L'impiego di questo reattivo in assenza di magnesio

non porta a variazioni nell'estrazione e quindi solo in assenza certa di magnesio si può evitare questa aggiunta

Metodo 3.1.6.

ESTRAZIONE DEI FOSFATI SOLUBILI IN ACQUA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nell'acqua.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Tutti i concimi, compresi i concimi composti, nei quali è prevista la determinazione dei fosfati solubili in acqua.

3. PRINCIPIO

Estrazione con acqua, in agitatore rotativo, in condizioni determinate.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Pallone tarato da 500 ml. La taratura deve lasciare sufficiente spazio per una buona agitazione del liquido (ad esempio : palloni di Stohmann).

5.2. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto .

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 5 g del campione preparato e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml (5.1).

7.2. Estrazione

Aggiungere al pallone 450 ml di acqua distillata la cui temperatura deve essere compresa fra 20° e 25° C.

Agitare, in agitatore rotativo, per 30 minuti a 35-40 rotazioni al minuto (5.2.).

Trascorso questo tempo, portare a volume con acqua, omogeneizzare accuratamente e filtrare, su filtro a pieghe esente da fosfati e asciutto, in recipiente asciutto.

7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota della soluzione ottenuta, secondo le modalità descritte al metodo 3.2.

Metodo 3.2.

DETERMINAZIONE DEI FOSFATI ESTRATTI
(metodo gravimetrico al fosfomolibdato di chinolina)

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dei fosfati negli estratti di concime.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica a tutti gli estratti di concime preparati per la determinazione dei fosfati.

3. PRINCIPIO

Dopo idrolisi eventuale, l'acido fosforico (1) è precipitato in ambiente acido come fosfomolibdato di chinolina.

Dopo filtrazione e lavaggio il precipitato è seccato a 250°C e pesato. Sia che si utilizzi per la precipitazione un reattivo a base di molibdato di sodio o di molibdato di ammonio, nelle condizioni prescritte,

(1) Fosforo solubile in acidi minerali, solubile in acqua, solubile nelle soluzioni di citrato ammonico, solubile nell'acido citrico al 2 %, solubile nell'acido formico al 2 %.

nessuna interferenza viene esercitata dalle sostanze o dai composti che possono essere presenti nelle soluzioni (acidi minerali ed organici, ioni ammonio, silicati solubili,ecc.).

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata.

4.1. Acido nitrico concentrato per analisi (d = 1,40).

4.2. Reattivo precipitante.

4.2.1. Preparazione del reattivo a base di molibdato di sodio.

Soluzione A : sciogliere 70 g di molibdato di sodio (biidrato) per analisi in 100 ml di acqua distillata
Soluzione B : sciogliere 60 g di acido citrico monoidrato per analisi in 100 ml di acqua distillata ed aggiungere 85 ml di acido nitrico concentrato (4.1).

Soluzione C : aggiungere,agitando, la soluzione A alla soluzione B ottenendo così la soluzione C.

Soluzione D : a 50 ml di acqua distillata aggiungere 35 ml di acido nitrico concentrato, poi 5 ml di chinolina pura distillata di fresco. Aggiungere questa soluzione alla soluzione C , omogeneizzare accuratamente e lasciare riposare una notte al buio. Completare infine a 500 ml con acqua distillata, omogeneizzare di nuovo e filtrare su imbuto filtrante (vedi punto 5 "apparecchiatura").

4.2.2. Preparazione del reattivo a base di molibdato di ammonio.

Soluzione A : sciogliere 100 g di molibdato di ammonio per analisi in 300 ml di acqua distillata, scaldando dolcemente ed agitando di tanto in tanto.

Soluzione B : Sciogliere 120 g di acido citrico monoidrato per analisi, in 200 ml di acqua distillata; aggiungere poi 170 ml di acido nitrico concentrato (4.1).

Soluzione C : a 70 ml di acido nitrico concentrato (4.1) aggiungere 10 ml di chinolina pura distillata di fresco.

Soluzione D : aggiungere lentamente, agitando bene, la soluzione A alla soluzione B . Dopo aver accuratamente omogeneizzato,aggiungere a questa miscela la soluzione C e portare al volume di 1l con acqua. Lasciare riposare 2 giorni al buio e filtrare poi con imbuto filtrante(vedi punto 5 "apparecchiatura") .

I reattivi 4.2.1 e 4.2.2. sono di applicazione equivalente; debbono essere conservati al buio in flaconi di polietilene a chiusura ermetica.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Bevute da 500 ml a collo largo.

5.2. Pipette di precisione da 10;25 e 50 ml.

5.3. Crogioli filtranti di porosità da 5 a 20 μ .

5.4. Bevuta caudata per filtrazione sotto vuoto.

5.5. Stufa regolabile a 250°C (± 10°C).

5.6. Imbuti filtranti con setto poroso di porosità da 5 a 20 μ .

6. MODO DI OPERARE

6.1. Prelievo della soluzione

Con pipetta di precisione prelevare una parte aliquota dell'estratto di concime (vedi tabella 2) contenente circa 0,010 g di P_2O_5 e trasferirla in una bevuta da 500 ml. Aggiungere 15 ml di acido nitrico concentrato(4.1) (1) e diluire con acqua fino a circa 100 ml.

---

(1) 21 ml quando la soluzione da precipitare contiene più di 15 ml di soluzione di citrato (citrato neutro, citrato alcalino di Petermann o di Joulie).

Tabella 2

Parti aliquote delle soluzioni di fosfati da prelevare per la precipitazione come fosfomolibdato di chinolina

% P_2O_5 del concime	% P del concime	Pesata (g)	Diluizione (a ml)	Prelievo (ml)	Diluizione (a ml)	Prelievo per la precipitazione (ml)	Fattore (F) di conversione da fosfomolibdato di chinolina a % di P_2O_5	Fattore (F')di conversione del fosfomolibdato di chinolina a % di P
5-10	2,2-4,4	1 5	500 500	- -	- -	50 10	32,074 32,074	13,984 13,984
10-25	4,4-11,0	1 5	500 500	- 50	- 500	25 50	64,148 64,148	27,968 27,968
+ di 25	+ di 11	1 5	500 500	- 50	- 500	10 25	160,370 128,296	69,921 55,937

6.2. Idrolisi

In presenza di metafosfati, di pirofosfati o di polifosfati si effettuerà l'idrolisi di questi composti nel modo seguente :

Portare il contenuto della bevuta a leggera ebollizione, mantenendola poi fino a che l'idrolisi sia completa (generalmente per un'ora). Si eviteranno perdite dovute a spruzzi o ad un'evaporazione eccessiva che farebbe diminuire il volume di più della metà, utilizzando un refrigerante a ricadere. Alla fine dell'idrolisi, ripristinare il volume iniziale della soluzione .

6.3. Taratura del crogiolo

Seccare il crogiolo filtrante (5.3) per 15 minuti nella stufa ad una temperatura di 250°C. Pesare dopo raffreddamento in essiccatore.

6.4. Precipitazione

Scaldare ad ebollizione incipiente la soluzione acida contenuta nella bevuta; procedere poi alla precipitazione aggiungendo, goccia a goccia, ed agitando continuamente, 40 ml del reattivo precipitante di cui ai punti 4.2.1. o 4.2.2. (1) Portare la bevuta su bagno maria bollente per 15 minuti agitando di tanto in tanto. Si può filtrare immediatamente oppure dopo raffreddamento.

6.5. Filtrazione e lavaggio

Far decantare e filtrare sotto vuoto; lavare il precipitato nella bevuta con 30 ml di acqua. Decantare e filtrare la soluzione. Ripetere 5 volte questa operazione e trasferire poi quantitativamente il resto del precipitato nel crogiolo aiutandosi con una spruzzetta. Lavare 4 volte con complessivamente 20 ml di acqua aggiungendo nuova acqua di lavaggio solo a filtrazione praticamente completa della precedente. Asciugare a fondo per aspirazione il precipitato.

6.6. Essiccamento e pesata

Asciugare l'esterno del crogiolo con carta da filtro. Portare il crogiolo in stufa e mantenervelo fino a peso costante alla temperatura effettiva di 250°C ± 10°C (generalmente 15 minuti sono sufficienti); lasciare raffreddare in essiccatore a temperatura ambiente e pesare rapidamente.

6.7. Prova in bianco

Per ciascuna serie di determinazioni effettuare una prova in bianco impiegando i reattivi ed i solventi nelle medesime proporzioni impiegate nell'estrazione (soluzione di citrato, ecc.) e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

---

(1) Per la precipitazione delle soluzioni di fosfato contenente più di 5 ml di soluzione di citrato ammonico (di Petermann o di Joulie) e che sono stati acidificati con 21 ml di acido nitrico concentrato, utilizzare 80 ml di reattivo.

6.8. Prova di controllo

Effettuare la determinazione su di una parte aliquota di una soluzione acquosa di fosfato monopotassico per analisi contenente 0,010 g di P_2O_5.

7. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Utilizzando le pesate e le diluizioni indicate nella tabella, applicare la formula seguente:

P_2O_5 % del concime = (A - a) x F,

P % del concime = (A - a) x F',

dove :

A = peso in grammi del fosfomolibdato di chinolina,

a = peso in grammi del fosfomolibdato di chinolina ottenuto nella prova in bianco,

F e F' = fattore appropriato per P_2O_5 o per P delle ultime 2 colonne della tabella 2.

Con pesate e diluizioni differenti da quelle della tabella, la formula da applicare è la seguente :

$$P \% \text{ o } P_2O_5 \% \text{ del concime} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

dove :

f = fattore di trasformazione del fosfomolibdato di chinolina in P = 0,013984, in P_2O_5 = 0,032074,

D = fattore di diluizione,

M = peso in grammi del campione analizzato.

Metodo 4

POTASSIO

Metodo 4.1.

DETERMINAZIONE DEL POTASSIO SOLUBILE IN ACQUA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione ponderale del potassio solubile in acqua

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo è applicabile a tutti i concimi potassici per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione del titolo di potassio solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Il potassio del campione viene solubilizzato con acqua. Le sostanze che possono interferire vengono eliminate o complessate con appositi trattamenti dopo di che il potassio viene precipitato come tetrafenilborato in ambiente debolmente alcalino.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Formaldeide per analisi

Soluzione limpida a 25-35 % di formaldeide.

4.2. Potassio cloruro per analisi

4.3. Soluzione di idrossido di sodio 10 N, esente da potassio.

4.4. Soluzione di indicatore.

Sciogliere 0,5 di fenolftaleina in alcol etilico a 90° e portare al volume di 100 ml.

4.5. Soluzione di EDTA

Sciogliere in acqua 4 g del sale bisodico biidrato dell'acido etilendiamminotetraacètico in un pallone tarato da 100 ml. Portare a volume e omogeneizzare. Conservare questo reattivo in una bottiglia di plastica.

4.6. Soluzione di TPBS

Sciogliere 32,5 g di tetrafenilborato di sodio in 480 ml di acqua, aggiungere 2 ml della soluzione di idrossido di sodio (4.3) e 20 ml di una soluzione di cloruro di magnesio (100 g di $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ per litro).

Agitare per 15 minuti(preferibilmente con agitatore magnetico) e filtrare su filtro "senza ceneri" a filtrazione lenta.

Conservare questo reattivo in un recipiente di plastica.

4.7. Liquido di lavaggio

Diluire 20 ml della soluzione di TPBS (4.6) a un litro con acqua.

4.8. Acqua di bromo

Soluzione acquosa satura.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Palloni tarati da 1000 ml.

5.2. Bicchieri da 250 e 600 ml.

5.3. Crògioli filtranti con setto poroso da 5 a 20 μ.

5.4. Stufa termostatica regolabile a 120°C ± 10°C.

5.5. Essiccatore.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

Nel caso di sali potassici grezzi, la finezza del campione deve essere tale che la pesata per l'analisi sia rappresentativa del campione stesso. Si prescrive per questi prodotti di attenersi a quanto stabilito al metodo 1 punto 6, a).

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 10 g del campione preparato (5 g per i sali di potassio contenenti più del 50 % di K espresso come K_2O) e trasferirli in un bicchiere da 600 ml con circa 400 ml di acqua. Portare il contenuto del bicchiere all'ebollizione e mantenervelo per 30 minuti. Raffreddare, travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro. Portare a volume con acqua distillata, omogeneizzare e filtrare in un recipiente asciutto, scartando i primi 50 ml di filtrato [vedi punto 7.6, lettera a), della nota concernente il modo di operare].

7.2. Preparazione della parte aliquota per la precipitazione

Prelevare, con una pipetta, una parte aliquota del filtrato contenente da 0,025 a 0,050 g di potassio (vedi tabella 3) e trasferirla in un bicchiere da 250 ml. Se necessario aggiungere acqua fino a 50 ml. Per evitare eventuali interferenze, aggiungere 10 ml della soluzione di EDTA (4.5), qualche goccia di fenolftaleina (4.4) e, agitando, goccia a goccia, tanta soluzione di idrossido di sodio 10 N (4.3) fino a colorazione rossa più qualche goccia in eccesso (generalmente 1 ml di soluzione di idrossido di sodio è sufficiente per la neutralizzazione e per l'eccesso).

Per eliminare la maggior parte dell'ammoniaca [vedi punto 7.6, lettera b), della nota concernente il mo

do di operare], fare bollire dolcemente per 15 minuti. Aggiungere, se necessario, acqua fino a ripristinare il volume di 60 ml.

Portare nuovamente il contenuto del bicchiere alla ebollizione, allontanare la fonte di calore ed aggiungere 10 ml della soluzione di formaldeide (4.1). Aggiungere ancora qualche goccia di fenolftaleina e, se necessario, qualche goccia di soluzione di idrossido di sodio 10 N fino a decisa colorazione rossa. Scaldare il bicchiere, coperto con un vetro di orologio, su bagnomaria bollente per 15 minuti.

7.3. Taratura del crogiolo

Seccare il crogiolo filtrante (5.3) fino a peso costante (circa 15 minuti) nella stufa termostatata a 120°C.

Raffreddare in essiccatore e pesare.

7.4. Precipitazione

Togliere il bicchiere dal bagnomaria e, agitando, aggiungere, goccia a goccia, 10 ml della soluzione di TPBS (4.6). (Per effettuare questa aggiunta occorrono circa 2 minuti). Attendere almeno 10 minuti prima di filtrare.

7.5. Filtrazione e lavaggio

Filtrare sotto vuoto sul crogiolo filtrante tarato, lavare il bicchiere col liquido di lavaggio (4.7), lavare il precipitato 3 volte col liquido di lavaggio (circa 60 ml in totale) e 2 volte con 5-10 ml di acqua.

7.6. Essiccamento e pesata

Asciugare l'esterno del crogiolo con carta da filtro; lasciare il crogiolo in stufa alla temperatura effettiva di 120°C per un'ora e mezzo. Raffreddare in essiccatore a temperatura ambiente e pesare rapidamente.

N o t a   c o n c e r n e n t e   i l   m o d o   d i   o p e r a r e

a) Se il filtrato è colorato in bruno, prelevare con una pipetta una parte aliquota contenente al massimo 0,10 g di K espresso come K_2O e trasferirla in un pallone tarato da 100 ml. Aggiungere della acqua di bromo e portare all'ebollizione per eliminare l'eccesso di bromo. Dopo raffreddamento, portare a volume, filtrare e determinare il potassio normalmente su di una parte aliquota del filtrato.

b) Quando esista la certezza dell'assenza o della presenza di azoto ammoniacale solo in tracce, si può evitare l'ebollizione per i 15 minuti.

7.7. Parti aliquote da prelevare e fattori relativi

Tabella 3

% K_2O nei concimi	% K nei concimi	Pesata (g)	Parte aliquota di estratto prelevata per la diluizione (ml)	Diluizione (ml)	Parte aliquota prelevata per la precipitazione (ml)	Fattore di trasformazione F g di TPBK in K_2O %	Fattore di trasformazione "F" g di TPBK in K %
5-10	4,2-8,3	10	-	-	50	26,280	21,812
10-20	8,3-16,6	10	-	-	25	52,560	43,624
20-50	16,6-41,5	10	- oppure 50	- 250	10 50	131,400 131,400	109,060 109,060
più di 50	più di 41,5	5	- oppure 50	- 250	10 50	262,800 262,800	218,120 218,120

7.8. Prova in bianco

Per ciascuna serie di determinazioni, effettuare una prova in bianco impiegando unicamente i reattivi nella quantità utilizzata nell'analisi e tener conto del risultato nel calcolo.

7.9 Prova di controllo

Per controllare la tecnica analitica effettuare una determinazione su di una parte aliquota di una soluzione acquosa di cloruro di potassio contenente un massimo di 0,040 g di K espresso come K_2O.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Se si utilizzano le pesate e le diluizioni indicate* nella tabella 3, si applicano le formule seguenti:

$$\% K_2O = (A - a) F$$

$$\% K = (A - a) F'$$

dove :

A = peso in grammi di TPBK,

a = peso in grammi di TPBK ottenuto nella prova in bianco,

F e F' = fattori delle ultime colonne della tabella.

Con pesate e diluizioni differenti da quelle indicate nella tabella 3 si applicherà la formula seguente :

$$K_2O \% = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

oppure

$$K \% = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

dove :

A e a = conservano lo stesso significato della formula precedente,

f = fattore di conversione TPBK in K_2O = 0,1314

f' = fattore di conversione TPBK in K = 0,109

D = fattore di diluizione

M = peso in grammi della sostanza solubilizzata.

Metodi 5

MAGNESIO

Metodo 5.1

DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO SOLUBILE IN ACQUA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione del magnesio solubile in acqua.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente ai concimi per i quali la vigente legge, prevede la dichiarazione del titolo in magnesio solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Solubilizzazione del magnesio per ebollizione in acqua.

Prima titolazione con EDTA del Ca e del Mg in presenza di nero eriocromo T.

Seconda titolazione con EDTA del Ca in presenza di calceina o di acido calconcarbonico. Determinazione del magnesio per differenza.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione campione di magnesio, 0,05 molare.

Pesare 2,016 g di ossido di magnesio per analisi, previamente calcinato per due ore a 600°C, e trasferirli in un bicchiere con 100 ml di acqua. Aggiungere, agitando, 120 ml di soluzione di acido cloridrico circa N. Dopo completa soluzione travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro, portare a volume con acqua e omogeneizzare. Controllare con precisione , con il metodo gravimetrico al fosfato ammonico-magnesiaco, il titolo della soluzione: 1 ml dovrà contenere 1,216 mg di magnesio (=2,016 mg di MgO).

4.2. Soluzione 0,05 molare di EDTA

Pesare 18,61 g del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetraacetico ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2 H_2O$), trasferirli in un bicchiere da un litro e scioglierli con 600-800 ml di acqua. Travasare quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da un litro, portare a volume ed omogeneizzare. Controllare con la soluzione campione (4.1) prelevandone 20 ml e titolando secondo la tecnica descritta al punto 7.4.1.

1 ml della soluzione di EDTA devo corrispondere a 1,216 mg di Mg o 2,016 mg di Mg O ed a 2,004 mg di Ca od a 2,804 mg di CaO (vedi note 9.1 e 9.6 di cui al punto 9).

4.3. Soluzione campione di calcio 0,05 molare

Pesare 5.004 g di carbonato di calcio per analisi anidro e trasferirli in un bicchiere con 100 ml di acqua. Aggiungere lentamente, agitando, 120 ml di soluzione di acido cloridrico circa N. Scaldare all'ebollizione per scacciare l'anidride carbonica, raffreddare e travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro .

Portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Controllare la corrispondenza di questa soluzione con la soluzione (4.2) secondo la tecnica descritta al punto 7.4.2. Un ml di questa soluzione dovrà contenere 2,004 mg di Ca (=2,804 mg di CaO) e corrispondere ad un ml della soluzione di EDTA 0,05 molare (4.2).

4.4. Indicatore calceina

Miscelare accuratamente in mortaio 1 g di calceina con 100 g di cloruro di sodio. Utilizzare 0,010 g di questo miscuglio. L'indicatore vira dal verde all'arancio; si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione arancione priva di riflessi verdi.

4.5. Indicatore acido calconcarbonico.

Sciogliere 0,40 g di acido calconcarbonico in 100 ml di alcol metilico. Utilizzare 3 gocce di questa soluzione. L'indicatore vira dal rosso al blu, si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu priva di riflessi rossi.

4.6. Indicatore nero eriocromo T.

Sciogliere 0,30 g di nero eriocromo T in una miscela di 25 ml di alcol propilico e di 15 ml di trietanolamina. Utilizzare 3 gocce di questa soluzione. Questo indicatore vira dal rosso al blu; si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu prima di riflessi rossi. Per il viraggio è necessaria la presenza di magnesio; se necessario aggiungere quindi, durante la titolazione, 0,1 ml della soluzione campione di magnesio (4.1).

In presenza contemporanea di calcio e magnesio, viene complessato dall'EDTA prima il calcio, poi il magnesio; in questo caso si ottiene dalla titolazione il totale dei due elementi.

4.7. Cianuro di potassio

Soluzione acquosa al 2 % di KCN .

4.8. Soluzione di idrossido di potassio e di cianuro di potassio

Sciogliere in acqua 280 g di KOH e 66 g di KCN, portare al volume di un litro ed omogeneizzare.

4.9. Soluzione tampone a pH 10,5

Sciogliere 33 g di cloruro di ammonio in 200 ml di acqua, aggiungere 250 ml di soluzione di ammoniaca di d=0,91, portare al volume di 500 ml con acqua ed omogeneizzare. Controllare periodicamente il pH di questa soluzione.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Agitatore magnetico o meccanico.

5.2. pH-metro.

5.3. Palloni tarati da 500 ml.

5.4. Bicchieri da 300 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 5 g del campione preparato e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.

7.2. Preparazione della soluzione

Aggiungere circa 300 ml di acqua. Far bollire per 30 minuti; raffreddare, portare a volume, omogeneizzare e filtrare.

7.3. Prova di controllo

Effettuare una determinazione su parti aliquote delle soluzioni campione 4.1 e 4.3 tali da avere un rapporto Ca/Mg prossimo o uguale a quelle del campione da analizzare.

A questo scopo prelevare a millilitri della soluzione campione 4.3 e (b - a) ml della soluzione campione 4.1.

a e b esprimono i millilitri di soluzione di EDTA utilizzati nelle due titolazioni effettuate nella analisi del campione . Questo procedimento è corretto solo se le varie soluzioni di EDTA, di calcio e di magnesio sono esattamente equivalenti. Diversamente è necessario apportare le indispensabili correzioni.

7.4. Determinazione

7.4.1. Titolazione in presenza di nero eriocromo T

Con una pipetta prelevare una parte aliquota della soluzione da analizzare (vedi punto 7.5) e trasferirla in un bicchiere da 300 ml:diluire con acqua fino a circa 100 ml. Aggiungere 5 ml della soluzione tampone (4.9). Il pH misurato potenziometricamente dovrà essere uguale a 10,5 ± 0,1. Aggiungere 2 ml della soluzione di cianuro di potassio (4.7) e 3 gocce dell'indicatore nero eriocromo (4.6). Agitare moderatamente e titolare con la soluzione di EDTA (4.2) (vedi punti 9.2, 9.3 e 9.4). Siano b i millilitri usati di soluzione di EDTA 0,05 molare.

7.4.2. Titolazione in presenza di calceina o di acido calconcarbonico.

Con una pipetta prelevare una parte aliquota della soluzione da analizzare uguale a quella prelevata per la titolazione di cui al punto precedente e trasferirla in un bicchiere. Diluire con acqua fino a 100 ml; aggiungere 10 ml della soluzione di idrossido di sodio e di cianuro di potassio (4.8) e le quantità prescritte dell'indicatore (4.4 o 4.5). Agitare moderatamente e titolare con la soluzione di EDTA (vedi punti 9.2, 9.3 e 9.4). Siano a i ml usati di soluzione di EDTA 0,05 molare.

7.5. Parti aliquote da prelevare per la determinazione

Tipo di concime	Parte aliquota da prelevare per ogni titolazione (ml)	Quantità di concime presente nella parte aliquota (g)
Nitrato di calcio e magnesio	20	0,200
Solfonitrato di ammonio e magnesio	50	0,500
Sali grezzi di potassio	25	0,250
Cloruro di potassio e magnesio	25	0,250
Solfato di potassio e magnesio	25	0,250

N o t e

1. Per tutti i concimi la pesata effettuata è uguale a 5 g ed il volume totale della soluzione da analizzare è di 500 ml.
2. Nella titolazione con l'indicatore nero eriocromo T, non si dovrà superare la quantità di 25 ml di soluzione di EDTA. Ridurre eventualmente la parte aliquota prelevata; al contrario quando la quantità consumata sia minima; si potrà aumentare il prelievo.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

$$MgO \text{ \% nel concime} = \frac{(b-a) \times T}{M}$$

$$Mg \text{ \% nel concime} = \frac{(b-a) \times T'}{M}$$

dove:

T = concentrazione della soluzione di EDTA: in caso di soluzione esattamente 0,05 M, T è uguale a 0,2016 e T' è uguale a 0,1216

M = peso del campione presente nella parte aliquota prelevata espresso in grammi (vedi punto 7.5).

9. NOTE

9.1. Il rapporto stechiometrico EDTA/metallo nelle determinazioni complessometriche è sempre di 1 : 1, qualunque sia la valenza del metallo, anche se la valenza dell'EDTA è uguale a 4. La soluzione titolata di EDTA e le soluzioni campioni saranno quindi "molari" e non "normali".

9.2. Gli indicatori complessometrici sono spesso sensibili all'azione dell'aria. La soluzione può quindi decolorarsi durante la titolazione. Occorre in questo caso aggiungere ancora una o due gocce di indicatore Questo inconveniente si verifica soprattutto per il nero eriocromo e per l'acido calconcarbonico.

9.3. I complessi metallo-indicatore sono alle volte relativamente stabili e si può avere una certa inerzia nel viraggio.

Le ultime gocce di EDTA debbono dunque essere aggiunte lentamente e ci si dovrà assicurare di non aver superato il punto di viraggio aggiungendo una goccia di una delle soluzioni campione di magnesio (4.1) o di calcio (4.3).

Questo è specialmente il caso del complesso eriocromo-magnesio.

9.4. Il viraggio dell'indicatore non dovrà essere osservato dall'alto in basso, ma orizzontalmente, attraverso la soluzione, ed il bicchiere dovrà essere collocato su di un piano bianco, in buona posizione rispetto alla sorgente di luce.

Si può altresì apprezzare agevolmente il viraggio collocando il bicchiere sopra un vetro smerigliato attraverso il quale filtri la luce di una lampada di media potenza (25 W).

9.5. L'esecuzione di questa determinazione esige una certa esperienza da parte dell'analista, che si dovrà esercitare, fra l'altro, a cogliere i viraggi con le varie soluzioni campione (4.1) e (4.3).

Si consiglia di far eseguire l'analisi sempre dallo stesso operatore.

9.6. L'impiego di una soluzione di EDTA a titolo garantito può semplificare il controllo dell'equivalenza delle soluzioni campioni 4.1, 4.2, 4.3.

METODO 5.2

DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO TOTALE

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione del magnesio totale.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede l'indicazione del titolo in magnesio totale.

3. PRINCIPIO

Solubilizzazione del magnesio per ebollizione in una soluzione acida diluita.

Prima titolazione con EDTA del Ca e del Mg in presenza del nero eriocromo T.

Seconda titolazione con EDTA in presenza di calceina o di acido calconcarbonico. Determinazione del magnesio per differenza.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione campione di magnesio, 0,05 molare.

Pesare 2,016 g di ossido di magnesio per analisi previamente calcinato per 2 ore a 600°C e trasferirli in un bicchiere con 100 ml di acqua. Aggiungere, agitando, 120 ml di soluzione di acido cloridrico circa N. Dopo completa soluzione, travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro, portare a volume con acqua e omogeneizzare. Controllare con precisione, col metodo gravimetrico al fosfato ammonico-magnesiaco, il titolo della soluzione: 1 ml dovrà contenere 1,216 mg di magnesio (=2,016 mg di MgO).

4.2. Soluzione 0,05 molare di EDTA

Pesare 18,61 g del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetraacetico ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), trasferirli in un bicchiere da un litro e scioglierli con 600-800 ml di acqua. Travasare quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da un litro, portare a volume ed omogeneizzare. Controllare con la soluzione campione (4.1) prelevandone 20 ml e titolando secondo la tecnica descritta al punto 7.4.1.

1 ml della soluzione EDTA deve corrispondere a 1,216 mg di Mg o 2,016 mg di MgO ed a 2,004 mg di Ca od a 2,804 mg di CaO (vedi note 9.1 e 9.6 di cui al punto 9).

4.3. Soluzione campione di calcio 0,05 molare

Pesare 5;004 g di carbonato di calcio per analisi secco e trasferirli in un bicchiere con 100 ml di acqua. Aggiungere lentamente, agitando, 120 ml di soluzione di acido cloridrico circa N. Scaldare all'ebollizione per scacciare l'anidride carbonica, raffreddare e travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro.

Portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Controllare la corrispondenza di questa soluzione con la soluzione (4.2) secondo la tecnica descritta al punto 7.4.2. Un ml di questa soluzione dovrà contenere 2,004 mg di Ca (=2,804 mg di CaO) e corrispondere ad 1 ml della soluzione di EDTA 0,05 molare (4.2).

4.4. Indicatore calceina

Miscelare accuratamente in mortaio 1 g di calcei na con 100 g di cloruro di sodio. Utilizzare 0,010 g di questo miscuglio. L'indicatore vira dal ver de all'arancio; si dovrà titolare fino ad ottene re una colorazione arancione priva di riflessi verdi.

4.5 Indicatore acido calconcarbonico

Sciogliere 0,40 g di acido calconcarbonico in 100 ml di alcol metilico. Utilizzare tre gocce di questa soluzione. L'indicatore vira dal rosso al blu; si dovrà titolare fino ad ottenere una colo razione blu priva di riflessi rossi.

4.6. Indicatore nero eriocromo T

Sciogliere 0,30 g di nero eriocromo T in una miscela di 25 ml di alcol propilico e di 15 ml di trietanolamina. Utilizzare 3 gocce di questa soluzione. Questo indicatore vira dal rosso al blu; si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazio ne blu priva di riflessi rossi. Per il viraggio è necessaria la presenza di magnesio; se necessa rio aggiungere quindi, durante la titolazione, 0,1 ml della soluzione campione di magnesio (4.1).

In presenza contemporanea di calcio e magnesio, viene complessato dall'EDTA prima il calcio, poi il magnesio; in questo caso si ottiene dalla titolazione il totale dei due elementi.

4.7. Cianuro di potassio

Soluzione acquosa al 2% di KCN.

4.8. Soluzione di idrossido di potassio e di cianuro di potassio.

Sciogliere in acqua 280 g di KOH e 66 g di KCN, portare al volume di un litro ed omogeneizzare.

4.9. Soluzione tampone a pH 10,5.

Sciogliere, in 200 ml di acqua, 33 g di cloruro di ammonio, aggiungere 250 ml di soluzione di am

moniaca d = 0,91, portare al volume di 500 ml con acqua ed omogeneizzare. Controllare periodicamente il pH di questa soluzione.

4.10. Acido cloridrico diluito 1 . 1.

1 volume di acido cloridrico (densità = 1,18) più 1 volume di acqua.

4.11. Soluzione di idrossido di sodio 5N.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Agitatore magnetico o meccanico.

5.2. pH-metro.

5.3. Palloni tarato da 500 ml e da 1 l.

5.4. Bicchieri da 300 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, una quantità di 5 g del campione preparato e trasferirla in un pallone tarato da 500 ml.

7.2. Preparazione della soluzione

Aggiungere circa 200 ml di acqua e 20 ml della soluzione di acido cloridrico (4.10). Far bollire per 30 minuti; raffreddare, portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare.

7.3. Prova di controllo

Effettuare una determinazione su parti aliquote delle soluzioni campione 4.1 e 4.3 tali da avere un rapporto Ca/Mg prossimo o uguale a quello del campione da analizzare.

A questo scopo prelevare a ml della soluzione campione 4.3 e b-a della soluzione campione 4.1.

a e b esprimono i millilitri di soluzione di EDTA utilizzati nelle due titolazioni effettuate nell'analisi del campione. Questo procedimento è corretto solo se le varie soluzioni di EDTA, di calcio e di magnesio sono esattamente equivalenti. Diversamente, è necessario apportare le indispensabili correzioni.

7.4. Determinazione

7.4.1. Titolazione in presenza di nero eriocromo T

Con una pipetta prelevare 50 ml (1) della soluzione da analizzare e trasferirla in un bicchiere da 300 ml; neutralizzare al pH-metro l'acido in eccesso con la soluzione di idrossido di sodio 5N (4.11). Diluire con acqua fino a circa 100 ml. Aggiungere 5 ml della soluzione tampone (4.9). Il pH misurato potenziometricamente dovrà essere uguale a 10,5 ± 0,1. Aggiungere 2 ml della soluzione di cianuro di potassio (4.7) e 3 gocce dell'indicatore nero eriocromo (4.6). Agitare moderatamente con l'agitatone (5.1). titolane con la soluzione di EDTA (4.2) (vedi punti 2,3 e 4 del capitolo 9). Siano b i millilitri usati di soluzione di EDTA 0,05 molare.

7.4.2. Titolazione in presenza di calceina o di acido calconcarbonico.

Con una pipetta prelevare una parte aliquota della soluzione da analizzare uguale a quella impiegata in 7.4.1 e trasferirla in un bicchiere da 300 ml; neutralizzare al pH-metro l'acido in eccesso con la soluzione di idrossido di sodio 5N (4.11). Diluire con acqua fino a 100 ml; aggiungere 10 ml della soluzione di idrossido di sodio e di cianuro di potassio (4.8) e le quantità prescritte dell'indicatore (4.4 o 4.5). Agitare moderatamente con l'agitatore (5.1) e titolare con la soluzione di EDTA (vedi punti 2,3 e 4 del capitolo 9). Siano a i ml usati di soluzione di EDTA 0,05 molare.

---

(1) Nella titolazione con l'indicatore nero eriocromo T non si dovrà superare le quantita' di 25 ml di soluzione di EDTA. Ridurre eventualmente la parte aliquota prelevata; al contrario, quanto la quantità consumata sia minima, si potrà aumentare il prelievo.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

$$MgO \% \text{ nel concime} = \frac{(b-a) \times T}{M}$$

$$Mg \% \text{ nel concime} = \frac{(b-a) \times T'}{M}$$

dove:

T e T' = concentrazione della soluzione di EDTA: in caso di soluzione esattamente 0,05 M, T è uguale a 0,2016 e T' è uguale a 0,1216.

M = peso del campione presente nella parte aliquota prelevata espresso in grammi.

9. NOTE

Vedi metodo 5.1.

METODO 5.3

DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO SOLUBILE IN ACQUA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione del magnesio solubile in acqua.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la indicazione del titolo di magnesio solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Solubilizzazione del magnesio per ebollizione in acqua. Determinazione del magnesio per spettrofotometria di assorbimento atomico.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione approssimativamente N di acido clori - drico.

4.2. Soluzione 0,5N di acido cloridrico.

4.3. Soluzione standard di magnesio.

Sciogliere 1,013 g di solfato di magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) per analisi nella soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.2), portare a 100 ml con la stessa soluzione e omogeneizzare.

1 ml di questa soluzione deve contenere 1 mg di magnesio (Mg),

oppure

pesare 1,658 g di ossido di magnesio, per analisi, precedentemente calcinato a 600°C per 2 ore. Introdurlo quindi in un bicchiere contenente 100 ml d'acqua e 120 ml della soluzione di acido cloridrico approssimativamente N (4.1). Dopo completa soluzione travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro, portare a volume con acqua e omogeneizzare.

1 ml di questa soluzione deve contenere 1 mg di magnesio (Mg).

4.4. Soluzione di cloruro di stronzio

Sciogliere 75 g di cloruro di stronzio ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) in una soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.2) e portare a 500 ml con la stessa soluzione acida.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Spettrofotometro di assorbimento atomico con lampada al magnesio (285,2 nm).

5.2. Pipette di precisione da 5, 10, 20, 25 e 30 ml.

5.3. Palloni tarati da 100, 200, 500 e 1.000 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare 5 g del campione con l'approssimazione di 0,001 g e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.

7.2. Preparazione della soluzione

Aggiungere circa 300 ml di acqua. Fare bollire per 30 minuti. Raffreddare, portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare.

7.3. Preparazione della soluzione del campione

7.3.1. Se il fertilizzante ha un tenore di magnesio dichiarato (MgO) superiore al 10%, prelevare con pipetta di precisione 25 ml del filtrato (7.2) e trasferirli in un pallone tarato da 100 ml, portare a volume con acqua e omogeneizzare.

7.3.2. Prelevare, con pipetta di precisione, 10 ml del filtrato (7.2) o della soluzione diluita (7.3.1) e trasferirli in un pallone tarato da 200 ml. Portare a volume con la soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.2).

7.3.3. Diluire la soluzione precedente (7.3.2) con una soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.2) fino ad ottenere una concentrazione compresa nel campo di sensibilità dello spettrofotometro.

La soluzione finale deve contenere il 10% (V/V) della soluzione di cloruro di stronzio (4.4).

7.4. Prova in bianco

Preparare una soluzione in bianco impiegando tutti i reattivi nella quantità utilizzata nell'analisi e senza introdurre il campione.

7.5. Preparazione delle soluzioni standards per la determinazione della curva di taratura

Per diluizione della soluzione standard (4.3)con acido cloridrico 0,5N (4.2), preparare almeno cinque soluzioni di riferimento di concentrazione crescente e compresa nel campo ottimo di lettura dello spettrofotometro. Le soluzioni finali devono contenere il 10% (V/V) della soluzione di cloruro di stronzio (4.4).

7.6. Determinazione

Regolare lo spettrofotometro (5.1) ad una lunghezza d'onda di 285,2 nm. Vaporizzare successivamente le soluzioni standards (7.5), la soluzione del campione (7.3) e la soluzione del bianco (7.4) avendo cura di vaporizzare nell'apparecchio acqua distillata fra una lettura e l'altra. Ripetere le letture tre volte.

Riportare su carta millimetrata i dati ottenuti, cioè la media delle tre letture, indicando gli assorbimenti sull'asse delle ordinate e le concentrazioni corrispondenti del magnesio, calcolate in ug/ml, sull'asse delle ascisse. Determinare la concentrazione del magnesio nel campione e nella prova in bianco, in riferimento alla curva di taratura.

8. CALCOLO DEI RISULTATI

Calcolare la quantità di magnesio (Mg) o di ossido di magnesio (MgO) (fattore di conversione uguale a 1,66) contenuta nel campione in rapporto alle soluzioni standards e tenendo conto della determinazione del bianco. Esprimere i risultati in percentuale del campione.

METODO 5.4

DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO TOTALE

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione del magnesio totale.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede l'indicazione del titolo di magnesio totale.

3. PRINCIPIO

Solubilizzazione del magnesio per ebollizione in una soluzione acida diluita. Determinazione del magnesio per spettrofotometria di assorbimento atomico.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione di acido cloridrico (1:1)

Diluire un volume di acido cloridrico (d=1,18)in un volume d'acqua.

4.2. Soluzione approssimativamente N di acido cloridrico.

4.3. Soluzione 0,5N di acido cloridrico.

4.4. Soluzione standard di magnesio

Sciogliere 1,013 g di solfato di magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) per analisi nella soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.3), portare a 100 ml con la stessa soluzione e omogeneizzare.

1 ml di questa soluzione contiene 1 mg di magnesio (Mg),

oppure

pesare 1,658 g di ossido di magnesio per analisi, precedentemente calcinato a 600°C per 2 ore. Introdurlo quindi in un bicchiere contenente 100 ml di acqua e 120 ml di acido cloridrico approssimativamente N (4.2). Dopo completa soluzione, travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro, portare a volume con acqua e omogeneizzare.

1 ml di questa soluzione deve contenere 1 mg di magnesio (Mg).

4.5. Soluzione di cloruro di stronzio

Sciogliere 75 g di cloruro di stronzio ($SrCl_2 6H_2O$) in una soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.3)e portare a 500 ml con la stessa soluzione acida.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Spettrofotometro di assorbimento atomico con una lampada al magnesio (285,2 nm).

5.2. Pipette di precisione da 5, 10, 20, 25 e 30 ml.

5.3. Palloni tarati da 100, 200, 500 e 1.000 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare 5 g del campione con l'approssimazione di 0,001 g e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.

7.2. Preparazione della soluzione

Aggiungere circa 200 ml di acqua, 20 ml della soluzione di acido cloridrico (4.1). Fare bollire per 30 minuti. Raffreddare, portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare.

7.3. Preparazione della soluzione del campione

7.3.1. Se il fertilizzante ha un tenore di magnesio dichiarato (MgO) superiore al 10%, prelevare con pipetta di precisione 25 ml del filtrato (7.2) e trasferirli in un pallone tarato da 100 ml, portare a volume con acqua e omogeneizzare.

7.3.2. Prelevare con pipetta di precisione, 10 ml del filtrato (7.2) o della soluzione diluita (7.3.1) e trasferirli in un pallone tarato da 200 ml,portare a volume con la soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.3).

7.3.3. Diluire questa soluzione (7.3.2) con una soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.3) fino ad ottenere una concentrazione compresa nel campo di sensibilità dello spettrofotometro. La soluzione finale deve contenere il 10% (V/V) di soluzione di cloruro di stronzio (4.5).

7.4. Prova in bianco

Preparare una soluzione in bianco impiegando tutti i reattivi nella quantità utilizzata nell'analisi e senza introdurre il campione.

7.5. Preparazione delle soluzioni standards per la determinazione della curva di taratura.

Per diluizione della soluzione standard (4.4) con acido cloridrico 0,5N (4.3), preparare almeno cinque soluzioni di riferimento di concentrazione crescente e compresa nel campo ottimo di lettura dello spettrofotometro. Le soluzioni finali devono contenere il 10% (V/V) della soluzione di cloruro di stronzio (4.5).

7.6. Determinazione

Regolare lo spettrofotometro (5.1) ad una lunghezza d'onda di 285,2 nm. Vaporizzare successivamente le soluzioni standards (7.5), la soluzione del campione (7.3) e la soluzione del bianco (7.4), avendo cura di vaporizzare nell'apparecchio acqua distillata fra una lettura e l'altra. Ripetere le letture tre volte. Riportare su carta millimetrata i dati ottenuti, cioè la media delle tre letture, indicando gli assorbimenti sull'asse delle ordinate e le concentrazioni corrispondenti del magnesio,calcolate in µg/ml, sull'asse delle ascisse. Determinare la concentrazione del magnesio nel campione e nella prova in bianco, in riferimento alla curva di taratura.

8. CALCOLO DEI RISULTATI

Calcolare le quantità di magnesio (Mg) o di ossido di magnesio (MgO) (fattore di conversione uguale a 1,66) contenuta nel campione in rappor

to alle soluzioni standards e tenendo conto della determinazione del bianco.

Esprimere i risultati in percentuale del campione.

METODO 6

CLORO

METODO 6.1

DETERMINAZIONE DELLO IONE CLORO IN ASSENZA DI SOSTANZA ORGANICA

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dello ione cloro in assenza di sostanza organica.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica a tutti i concimi in assenza di sostanza organica.

3. PRINCIPIO

I cloruri solubilizzati in acqua, vengono precipitati in ambiente acido, con un eccesso di soluzione titolata di nitrato di argento. L'eccesso di argento viene titolato con una soluzione di normalità nota di solfocianuro di ammonio in presenza di solfato ferrico-ammonico (secondo Volhard).

4. REATTIVI

Acqua distillata o completamente demineralizzata, esente da cloruri.

4.1. Nitrobenzolo o etere etilico, per analisi.

4.2. Acido nitrico 10 N.

4.3. Soluzione di indicatore : sciogliere 40 grammi di solfato ferrico-ammonico ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$) in acqua, e portare al volume di un litro.

4.4. Soluzione titolata di nitrato d'argento 0,1 N.

4.5. Soluzione titolata di solfocianuro di ammonio 0,1 N.

Preparazione : data l'alta igroscopicità del sale, che d'altra parte non può essere seccato senza il rischio di decomposizione, è consigliabile pesare circa 9 g del sale,scioglierli in acqua, portarli al volume di un litro e portare poi alla normalità prescritta con correzioni effettuate a seguito di titolazioni fatte con la soluzione 0,1 N di nitrato d'argento.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.

5.2. 2 burette di precisione

5.3. Pallone tarato da 500 ml.

5.4. Bevute da 250 ml (Erlenmeyer).

6. PREPARAZIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 5 g del campione preparato, trasferirli in un pallone tarato da 500 ml ed aggiungere 450 ml di acqua. Agitare, in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto, per mezz'ora; portare poi al volume di 500 ml con acqua distillata, omogeneizzare e filtrare.

7.2. Determinazione

Prelevare una parte aliquota del filtrato contenente non più di 0,150 g di cloroione (ad esempio: 25,50 o 100 ml, equivalenti a 0,25, 0,50 1 g di sostanza). Prelevando quantità inferiori a 50 ml, conviene aggiungere acqua fino ad ottenere circa questo volume.

Acidificare con 5 ml di soluzione di acido nitrico 10 N (4.2), aggiungere 20 ml della soluzione di indicatore (4.3) e 2 gocce della soluzione 0,1 N di solfocianuro di ammonio (4.5) prelevandole da una buretta di precisione azzerata in precedenza.

Aggiungere in seguito, prelevandola da una buretta, tanta soluzione 0,1 N di nitrato di argento fino ad averne un eccesso di 2-5 ml. Aggiungere poi 5 ml di nitrobenzolo o di etere etilico (4.1) ed agitare accuratamente per coagulare il precipitato. Titolare l'eccesso di nitrato di argento con la soluzione di solfocianuro di ammonio 0,1 N (4.5) fino a colorazione rosso-mattone persistente.

Nota

Il nitrobenzolo o l'etere etilico, ma principalmente il nitrobenzolo, proteggono il cloruro di argento dalla reazione con gli ioni solfocianici, rendendo così il viraggio molto netto.

7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato.

7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare la determinazione, controllare la precisione della tecnica su di una parte aliquota di una soluzione di cloruro di potassio preparata di recente e contenente una quantità conosciuta di cloro dell'ordine di 0,1 g.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato della determinazione in percentuale di cloro-ioni contenuta nel campione tal quale.

Calcolo : calcolare la percentuale di cloro (Cl) servendosi della formula

$$Cl \% = 0{,}003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

dove :

V_z = ml di soluzione 0,1 N di nitrato di argento

V_{cz} = ml di soluzione 0,1 N di nitrato di argento utilizzati nella prova in bianco,

V_a = ml di soluzione 0,1 N di solfocianuro di ammonio, utilizzati nella prova in bianco,

V_{ca} = ml di soluzione 0,1 N di solfocianuro di ammonio,

M = peso di sostanza nella parte aliquota prelevata.

Metodi 7

FINEZZA DI MACINAZIONE

Metodo 7.1

DETERMINAZIONE DELLA FINEZZA DI MACINAZIONE A SECCO

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione della finezza di macinazione a secco.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente ai concimi per i quali è prevista la determinazione della finezza di macinazione per i setacci di 0,160 mm e di 0,630 mm di apertura di maglie.

3. PRINCIPIO

Con setacciatura meccanica si determinano le quantità di prodotto di granulometria superiore a 0,630 mm e compresa fra 0,160 e 0,630 mm calcolando poi la percentuale di finezza di macinazione.

4. APPARECCHIATURA

4.1. Setacciatore meccanico

4.2. Setacci con diametro delle maglie di 0,160 e 0,630 mm di serie normalizzate, provvisti della relativa scatola di raccolta (diametro dei setacci = 20 cm; altezza = 5 cm).

5. MODO DI OPERARE

Pesare 50 g di sostanza con l'approssimazione di ± 0,05 g. Montare i due setacci e la scatola di raccolta sull'apparecchio setacciatore, avendo cura che il setaccio a maglie più grandi sia posto superiormente al lavoro. Setacciare per 10 minuti e scartare la frazione contenuta nella scatola di raccolta. Rimettere in marcia l'apparecchio per un minuto e controllare poi se il materiale raccolto nella scatola è superiore a 250 mg. Ripetere l'operazione se necessario fino ad ottenere nella scatola un peso inferiore. Pesare separatamente i residui sui setacci.

6. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

% di finezza al setaccio da 0,630 mm $= (50-M_1) \times 2$

% di finezza al setaccio da 0,160 mm $= [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

dove :

M_1 = peso del residuo sul setaccio da 0,630 mm,

M_2 = peso del residuo sul setaccio da 0,160 mm (il rifiuto al setaccio di 0,630 mm è stato già eliminato). I risultati sono arrotondati alla unità superiore.

Metodo 7.2

DETERMINAZIONE DELLA FINEZZA DI MACINAZIONE DEI FOSFATI NATURALI TENERI

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione della finezza di macinazione dei fosfati naturali teneri.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente ai fosfati naturali teneri.

3. PRINCIPIO

Stante l'estrema finezza da determinare, la setacciatura a secco è difficile da effettuare perchè le particelle più fini tendono ad agglomerarsi. Per questo motivo conviene effettuare la setacciatura per via umida.

4. REATTIVI

Soluzione acquosa di esametafosfato di sodio all'1 %.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Setacci con diametro delle maglie 0,063 e 0,125 mm di serie normalizzate (diametro dei setacci = 20 cm; altezza = 5 cm), provvisti della relativa scatola di raccolta.

5.2. Imbuto di vetro di diametro di 20 cm, montato su di un supporto.

5.3. Bicchieri da 250 ml.

5.4. Stufa termostatica.

6. TECNICA ANALITICA

6.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,05 g, 50 g del campione. Lavare con acqua le due facce dei setacci

e montarli l'uno sull'altro avendo cura di sistemare quello a maglie più grandi superiormente.

6.2. Modo di operare

Trasferire la sostanza pesata sul setaccio superiore setacciare sotto un debole getto di acqua fredda (si può utilizzare l'acqua del rubinetto) fino a che questa passi praticamente limpida. Si presterà attenzione a che il getto d'acqua sia tale da non riempire il setaccio inferiore.

Quando il residuo sul setaccio superiore sembrerà costante, staccarlo dall'altro e posarlo, per il momento sulla scatola di raccolta.

Continuare a setacciare, sotto l'acqua, fino a che sotto questo setaccio l'acqua passi praticamente limpida.

Rimontare uno sull'altro i setacci, trasferire la eventuale sostanza passata nella scatola di raccolta sul setaccio superiore e riprendere la setacciatura sotto il getto d'acqua fino a che questa passi nuovamente praticamente limpida.

Trasferire quantitativamente il residuo di ciascun setaccio in un bicchiere differente aiutandosi con l'imbuto ed una spruzzetta; riempire i bicchieri d'acqua rimettendo così la sostanza in sospensione. Dopo circa un minuto di riposo decantare eliminandola maggior quantità d'acqua possibile.

Mettere i bicchieri in stufa a 105° C per due ore.

Lasciare raffreddare, staccare i residui aiutandosi con una pinza e pesarli.

7. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

% di finezza al setaccio da 0,125 mm = $(50-M_1) \times 2$

% di finezza al setaccio da 0,063 mm =
$[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

dove è

M_1 = peso del residuo sul setaccio da 0,125 mm,

M_2 = peso del residuo sul setaccio da 0,063 mm.

I risultati dei calcoli sono arrotondati all'unità immediatamente superiore.

8. NOTA

Nel caso che, alla fine delle operazioni descritte si constatasse la presenza di grumi su uno dei setacci, converrà ricominciare l'analisi nel modo seguente.

Versare lentamente ed agitando 50 g del campione in una bevuta da un litro contenente 500 ml della soluzione di esametafosfato di sodio. Tappare ermeticamente la bevuta ed agitare vigorosamente per distruggere completamente i grumi. Trasferire la sospensione sul setaccio superiore (0,125 mm) avendo cura di lavare la bevuta. Proseguire l'analisi come è detto al punto 6.2.

PARTE SECONDA

Metodi di analisi nazionali

Metodo A

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER ANALISI

1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la preparazione del campione da sottoporre all'analisi, a partire dal campione finale.

2 Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile ai fertilizzanti nazionali organici solidi e fluidi e minerali fluidi.

3 Principio

Il campione viene preparato in forma atta all'analisi mediante una serie di operazioni meccaniche quali: trinciatura, macinazione, setacciatura, omogeneizzazione.

4 Apparecchiature

- Forbici o altri strumenti atti a tagliare
- Mortaio di porcellana con pestello o "mulino meccanico"
- Vasetti a 250 ml. e chiusura ermetica
- Stufa ventilata (facoltativa)

5 Modo di operare

5.1 Prodotti solidi

Per i prodotti solidi si applicano le norme fissate dal metodo 1 della Parte Prima.
Qualora siano presenti residui di lana, pelli, cuoio, ecc, questi si tagliano finemente con le forbici e quindi si mescolano. I frammenti di corna o di unghie si polverizzano in mortaio o in adatto "mulino meccanico".
Il letame fresco ed i fertilizzanti molto umidi o pastosi, per poter ben essere mescolati e polverizzati, vanno prima essiccati all'aria o in stufa ventilata a 40° c., impiegando una sufficiente quantità di sostanza per assicurare la corrispondenza del campione per analisi al campione finale giunto in laboratorio.
Si deve tener conto dell'acqua perduta per riferire i dati analitici al prodotto originale. In ogni caso si conserva per l'analisi una quantità del campione di 250 gr. ca. in apposito recipiente a chiusura ermetica.

5.2 Prodotti fluidi, liquidi o sospensioni

I fertilizzanti fluidi, liquidi o in sospensione debbono essere opportunamente omogeneizzati alla temperatura di 20° C. prima di ogni prelievo per l'analisi.
Si consiglia tale temperatura anche per la conservazione dei campioni in laboratorio.

Metodo B

UMIDITA'

1 Determinazione dell'umidità nei fertilizzanti che non contengono sostanze volatili diverse dall'acqua.

1.1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione del contenuto di acqua.

1.2 Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a tutti i fertilizzanti che non contengono sostanze volatili diverse dall'acqua alla temperatura di essiccamento.

1.3 Principio

Il presente metodo si basa sul principio dell'evaporazione dell'acqua ad una certa temperatura per un dato tempo. Il campione viene essiccato in stufa a 105° c.; la quantità di umidità viene determinata dalla differenza di peso.

1.4 Apparecchiature

1.4.1 - Stufa a circolazione naturale d'aria
1.4.2 - Pesafiltri Ø 5-6 cm.

1.5 Preparazione del campione

Vedi metodo 1 Parte Prima o Metodo A Parte Seconda.

1.6 Modo di operare

Circa 2 gr. del campione preparato come in punto 1.5 si pesano in pesafiltro (1.4.2) con l'approssimazione di 0,001 gr., si riscalda per 5 ore in stufa (1.4.1) a 105° C. fino a peso costante.

1.7 Espressione dei risultati.

La perdita percentuale in peso alla temperatura di 105° C. viene espressa come umidità.

2 Determinazione dell'umidità nei fertilizzanti contenenti sostanze volatili diverse dall'acqua alla temperatura di essiccamento.

2.1 Oggetto

Vedi Metodo B 1.1

2.2 Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a tutti i fertilizzanti che contengono sostanze volatili diverse dall'acqua alla temperatura di essiccamento.

2.3 Principio

Il campione viene essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente per mezzo di P_2O_5.

2.4 Apparecchiature.

2.4.1 - Essiccatore a vuoto contenente P_2O_5 anidra.
2.4.2 - Pompa da vuoto o altro dispositivo per il vuoto.
2.4.3 - Vacuometro.
2.4.4 - Pesafiltri Ø 5-6 cm.

2.5 Preparazione del campione.

Vedi Metodo 1 Parte Prima o Metodo A Parte Seconda.

2.6 Modo di operare

Circa 2 gr. di campione preparato secondo 2.5 si pesano in pesafiltro con l'approssimazione di 0,001 gr. e si essicca a 25-30° C. in essiccatore a vuoto su P_2O_5 anidra (2.4.1) per 16-18 ore fino a peso costante. Il vuoto, che non dovrà essere inferiore a 500 mmHg, viene controllato con un vacuometro.

2.7 Espressione dei risultati.

La perdita percentuale in peso viene espressa come umidità sotto vuoto su P_2O_5.

Metodo C

GRANULOMETRIA

1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la classificazione granulometrica dei fertilizzanti nazionali.

2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i fertilizzanti per i quali è richiesta una classificazione granulometrica.

3 Principio

Il campione viene setacciato attraverso setacci con le aperture di maglie previste. La frazione raccolta su ciascun setaccio viene pesata ed espressa come percentuale sul fertilizzante tal quale.

4 Apparecchiature.

4.1 - Vibratore meccanico con interruttore automatico a tempi variabili fino a 30' in grado di portare in cascata fino a 5 setacci.
4.2 - Serie di setacci Ø 20 cm. con luci delle maglie corrispondenti alla granulometria prevista per i singoli fertilizzanti.
4.3 - Scatola di raccolta e coperchio superiore.

5 Modo di operare.

Si dispongono i setacci delle caratteristiche volute (4.2), in ordine decrescente con la scatola di raccolta (4.3) in basso.
Si bloccano i setacci sulle apposite guide del vibratore (4.1). Si pesano 200 gr. di prodotto in analisi su bilancia tecnica e si portano sul primo setaccio che si copre con l'apposito coperchio (4.3).
Si sottopone l'intera serie a scuotimento per 10 minuti. Si raccolgono poi quantitativamente le varie frazioni rimaste nei setacci e si pesano.

6 Espressione dei risultati.

$$F\% = \frac{Pf}{2}$$

F% = percentuale frazioni raccolte su un setaccio riferita al Tal Quale.

Pf = peso in grammi della frazione di fertilizzante considerata.

Metodo D

A Z O T O

Per tutti i concimi nazionali si applicano i metodi riportati nella parte I.

Metodo D 1

Determinazione delle diverse forme di azoto (organico ed inorganico) presenti contemporaneamente nei fertilizzanti nazionali.

1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione delle diverse forme di azoto presenti contemporaneamente in un fertilizzante.

2 Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a tutti i fertilizzanti organici e misti organici in presenza o meno di azoto nitrico.

3 Principio

3.1 Il metodo si basa sulla determinazione dell'azoto totale solubile e insolubile, nonché, se presenti delle altre forme di azoto: ammoniacale, nitrico, ureico e cianamidico, descritte nel metodo 2.6 della parte I. L'azoto organico si ottiene per differenza tra l'azoto totale solubile ed insolubile e la somma delle varie forme di azoto, diverse dall'azoto organico, presenti nel fertilizzante.

4 Reattivi

I reattivi, l'apparecchiatura ed il modo di operare sono quelli previsti nel metodo 2.6 della parte prima.

5 Preparazione del campione

La preparazione del campione è quella descritta nel metodo A parte seconda.

Azoto organico

6.1. Espressione del risultato:

N organico % = N totale solubile ed insolubile-(N ammoniacale + N nitrico + N ureico + N cianammidico).

Metodo E

F O S F O R O

Per tutti i concimi nazionali si applicano i metodi riportati nella parte prima.

Metodo E.1

Determinazione dei fosfati estratti
(Metodo spettrofotometrico al Vanado-Molibdato di Ammonio)

1 Oggetto

Il metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione dei fosfati negli estratti di concime.

2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica agli estratti di concime preparati per la determinazione dei fosfati.
Il metodo permette di dosare, per differenza dai totali, gli orto e polifosfati.

3 Principio

Determinazione spettrofotometrica dei fosfati con il metodo della formazione di un complesso fosfo-vanadomolibdico di colore giallo dopo la trasformazione di tutte le forme fosfatiche in ortofosfati mediante idrolisi acida. Con le stesse modalità, senza l'idrolisi acida iniziale, viene determinata la forma orto già presente. Dalla differenza, infine, tra le specie fosfatiche totali e quelle nella forma orto, si risale al contenuto dei polifosfati totali.

4 Reattivi

4.1 Acido nitrico concentrato (d = 1.40)
4.2 Acido cloridrico concentrato (d = 1.19)
4.3 Soluzione standard P_2O_5

Pesare g 3.8348 di KH_2PO_4 preventivamente essicato in stufa a 105°C, scioglierlo in acqua distillata e portare a volume di 1 l in modo da ottenere una soluzione di concentrazione pari a 2 g/l di P_2O_5.

4.4 Soluzione standard diluita

Prelevare ml 10 della soluzione 4.3 e diluirli ulteriormente trasferendoli in un matraccio da ml 100 e portare a volume con acqua distillata ottenendo quindi una soluzione di 200 mg/l

4.5 Soluzione reagente di vanado-molibdato di ammonio

Sciogliere separatamente g 20 di molibdato di ammonio puro e g 1 di vanadato di ammonio puro in acqua distillata. Unire le due soluzioni, aggiungere ml 140 di acido nitrico concentrato in un pallone da 1 l e portare a volume

5 Apparecchiatura

5.1 Stufa termostatica.
5.2 Buretta di precisione da ml 50.
5.3 Matracci tarati da ml 1000, ml 500, ml 250, ml 100.
5.4 Piastra riscaldante.
5.5 Spettrofotometro o monocromatore,a filtri corredato quest'ultimo da filtro per una lettura a 420 nm.
5.6 Cellette in vetro
5.7 Pipette graduate.
5.8 Cilindro graduato.
5.9 Bicchiere da ml 250

6 Modo di operare

6.1 Preparazione della curva di taratura

Con la buretta di precisione(5.2)prelevare 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 millilitri di soluzione standard diluita di P_2O_5(4.4)e trasferirli in altrettanti matracci tarati da ml 100(5.3)
I matracci contengono così 5, 5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 6.0, 6.2 milligrammi di P_2O_5 Aggiungere ml 25 di soluzione vanado-molibdica(4.5)in ciascuno di essi, portare a volume ed agitare.
Lasciare sviluppare il colore per 10 minuti alla temperatura di 20°C circa. Leggere allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 420 nm i valori delle trasmittanze delle varie soluzioni usando come riferimento la soluzione contenente mg 5 di P_2O_5. Riportare i valori su di un grafico avente le concentrazioni in ascissa e le trasmittanze in ordinata e tracciare la curva di taratura.

6.2 Determinazione dei fosfati totali

6.2.1 Prelievo della soluzione

Con pipetta di precisione(5.7)prelevare una parte aliquota dell'estratto di concime contenente circa mg 50 di P_2O_5 e trasferirla in beuta da ml 250(5.9
Controllare il pH,e portarlo,se necessario,tra valori compresi tra 5 e 9, con alcune gocce di soluzione di idrossido di sodio.

6.2.2 Idrolisi

Aggiungere ml 5 di acido nitrico(4.1) e ml 5 di acido cloridrico(4.2.)
Se necessario aggiungere un po' d'acqua distillata fino ad arrivare ad un volume di ml 100 circa; coprire con un vetro d'orologio e far bollire per

30 minuti circa. Raffreddare, travasare quatitativamente in matraccio da ml 250 (5.3.) e portare a volume.

6.2.3 Sviluppo del colore

Prelevare un'aliquota di soluzione 6.2.2., contenente da mg 5.5 a 6.2 circa di P_2O_5 e trasferirla in un matraccio da ml 100 (5.3.). Aggiungere ml 25 di soluzione di vanado-molibdato di ammonio (4.5.), portare a volume e agitare.

6.2.4 Misura

Leggere allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 420 nm il valore utilizzando come riferimento la soluzione contenente mg 5 di P_2O_5 e calcolare la concentrazione sulla curva di taratura.

6.2.5 Espressione dei risultati

$$P_2O_5 \text{ \% nel concime} = \frac{A \times D \times 100}{M \times 1000}$$

dove:

A = concentrazione ottenuta dalla curva di taratura espressa in mg
D = fattore di diluizione
M = peso in grammi del campione sottoposto ad analisi

6.3 Determinazione degli ortofosfati

Per la determinazione degli ortofosfati procedere come per la determinazione dei fosfati senza l'idrolisi descritta nel punto 6.2.2 tenendo presente che le letture spettrofotometriche devono essere effettuate in un tempo massimo di 10' dallo sviluppo del colore per evitare l'idrolisi dei polifosfati.

Metodo F

POTASSIO

Per i concimi nazionali esclusi i concimi organici e organo-minerali, si applica il metodo di analisi del potassio previsto nella parte prima.

Metodo F.1
Potassio totale solubile in acqua
(per concimi organici e organo-minerali)

1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità operative per la determinazione dell'ossido di potassio totale solubile in acqua; per ossido di potassio totale solubile in acqua, si intende l'ossido di potassio solubile in acqua dopo l'incenerimento del campione.

2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i concimi dell'allegato 1B per i quali è prevista la dichiarazione dell'ossido di potassio totale solubile in acqua.

3 Principio

Vedi metodo 4.1 punto 3 della parte prima, previo incenerimento del campione.

4 Reattivi

I reattivi sono quelli previsti nel metodo 4.1 punto 4 della parte prima

5 Apparecchiature

Le apparecchiature da utilizzare sono, oltre a quelle previste nella parte prima metodo 4.1 punto 5, le seguenti:
- muffola regolabile a 400-500°C
- capsule in porcellana.

6 Preparazione del campione

Vedi metodo A parte seconda.

7 Modo di operare

7.1 Incenerimento del campione

Pesare in una capsula di porcellana secondo le modalità del metodo 4.1 della parte prima una quantità di campione preparato.
Incenerire in muffola a 400-500°C avendo cura di evitare che il prodotto si infiammi con possibili perdite.
Mantenere in muffola per circa 4 ore e procedere, dopo raffreddamento, al trasferimento quantitativo in un bicchiere da ml 600 proseguendo poi come descritto dal punto 7.1 in poi del metodo 4.1. parte prima.

8 Espressione dei risultati

Procedere come al punto 8 del metodo 4.1 della parte prima.

Metodo G

CALCIO

1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione del calcio espresso come CaO

2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i concimi nazionali

3 Principio

Il calcio, previa trasformazione in ossalato, viene determinato per via volumetrica per titolazione con una soluzione di permanganato di potassio.

4 Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1 Acido cloridrico concentrato (d=1.19)
4.2 Acido nitrico concentrato (d=1.40)
4.3 Ammonio cloruro, soluzione al 20%
4.4 Rosso metile

Sciogliere g 0.1 di rosso metile in ml 50 di alcol etilico a 95° e diluire a ml 100 con acqua, filtrando se necessario.

4.5 Ammoniaca (d=0.888).
4.6 Acido acetico glaciale.
4.7 Ammonio ossalato soluzione satura.
4.8 Acido solforico diluito 1+10

Si diluisce in 10 volumi di acqua 1 volume di acido solforico (d=1.84).

4.9 Potassio permanganato, soluzione esattamente 0.1 N.

Sciogliere g 3.3 del sale puro in acqua e portare a 1 l. Conservare in bottiglia di vetro scuro per qualche giorno, filtrare attraverso lana di vetro o amianto calcinato e portare poi alla esatta normalità controllando il titolo con ossalato sodico. La soluzione così preparata conserva il suo titolo per lungo tempo.

5 Apparecchiature

Si utilizza normale apparecchiatura da laboratorio e in particolare:

5.1 Matraccio tarato da ml 250
5.2 Pipette di precisione da ml 50 e 25
5.3 Apparecchio di Witt
5.4 Imbuto filtrante a setto poroso
5.5 Carta da filtro
5.6 Pallone Kjeldahl da ml 300

6 Preparazione del campione

Pesare una quantità conveniente (vedi tabella) del campione preparato secondo il metodo A della parte seconda, portare in un pallone Kjeldahl da ml 300. Addizionare nell'ordine ml 50 di acqua, ml 20 di acido cloridrico conc(4.1) ml 5 di acido nitrico conc.(4.2)ed alcune palline di vetro per regolare la ebollizione. Far bollire per 30 minuti, aggiungere ml 150 di acqua calda e far bollire ancora per alcuni minuti per facilitare la soluzione di tutto il solfato di calcio eventualmente presente. Dopo raffreddamento,trasferire quantitativamente il liquido in un matraccio tarato da ml 250.
Portare a volume,agitare accuratamente e filtrare per filtro asciutto in un recipiente asciutto.

TABELLA

Titolo del concime in CaO %	Pesata g	Diluizione a ml	Prelievo ml
< 5	2	250	50
- 20	1	250	50
> 20	1	250	25

7. Modo di operare

7.1 Prelievo

Con pipetta di precisione(5.2)secondo le indicazioni riportate in tabella, prelevare ml 25 o 50 di soluzione e trasferire in un bicchiere da ml 250.

7.2 Precipitazione

Aggiungere alla soluzione ml 10 di soluzione di cloruro ammonico al 20 % (4.3.), e 3-4 gocce di rosso metile (4.4.)
Si neutralizza con ammoniaca concentrata (4.5)goccia a goccia,e si riacidifica nettamente con acido acetico (4.6)fino a deciso viraggio dell'indicatore (la soluzione deve essere perfettamente limpida).
Si porta ad ebollizione incipiente e si aggiungono,goccia a goccia e agitando continuamente,ml 10 di soluzione satura di ossalato ammonico(4.7)

7.3 Filtrazione e lavaggio

Lasciare a riposo su bagnomaria bollente,poi filtrare alla pompa ad acqua su imbuto filtrante (5.4)servendosi dell'apparecchio di Witt(5.3)e raccogliendo il filtrato in un bicchiere da ml 200 a forma alta.
Lavare tre volte,con ml 5 di acqua fredda per volta,cercando di portare tutto il precipitato sul filtro.
Si continua a fare il vuoto per alcuni minuti per assicurarsi che tutto il liquido sia passato nel bicchiere sottostante.

7.4 Titolazione

Introdurre nell'apparecchio di Witt (5.3) lo stesso bicchiere da ml 250 dove è stata effettuata la precipitazione, versare sul filtro ml 10 di acido solforico dil. 1+10 (4.8) bollente. Con bacchetta di vetro agitare accuratamente la sospensione risultante e fare il vuoto.
Si ripete questa operazione 5 volte, usando ml 10 di acido (4.8) per volta, in modo che il precipitato sul filtro e quello nel bicchiere vengano completamente sciolti.
Lavare un'ultima volta con acqua calda, riscaldare il contenuto del bicchiere a 70 ÷ 80°C e titolare con soluzione di permanganato di potassio 0.1N.

7.5 Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco impiegando unicamente i reattivi nella quantità utilizzata nell'analisi e tenendo conto del risultato nel calcolo.

8. Espressione dei risultati

Viene utilizzata la formula

$$CaO\ \% = \frac{(A-a) \cdot 0.002804 \cdot D \cdot 100}{P}$$

dove:
A = millilitri di $KMnO_4$ 0.1N usati nella titolazione
a = millilitri di $KMnO_4$ 0.1N usati nella prova in bianco
0.002804 = equivalente volumetrico (grammi di CaO corrispondenti a ml 1 di $KMnO_4$ 0.1N)
D = fattore di diluizione
P = peso in grammi del campione analizzato.

Metodo H

MAGNESIO

Per i concimi nazionali si applica il metodo di analisi del magnesio previsto nella parte prima.

Metodo I

CLORO

Per i concimi nazionali si applica il metodo di analisi del cloro previsto nella parte prima.

Metodo L

SOLFATI

1 Oggetto
Il metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione dei solfati nei fertilizzanti.

2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti nazionali.

3 Principio

Il metodo si basa sull'attacco acido del campione e successiva precipitazione dei solfati come solfato di bario.

4 Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1 Acido cloridrico concentrato (d= 1.19)

4.2 Acido nitrico concentrato (d=1.40)

4.3 Acido cloridrico (1+3)

Si diluisce 1 vol. di acido cloridrico concentrato (4.1) con 3 vol. di acqua.

4.4 Bario cloruro : soluzione al 2%.

5. Apparecchiatura

Si utilizza normale attrezzatura di laboratorio

5.1 Pallone Kjeldahl da ml 300

5.2 Matraccio tarato da ml 250.

5.3. Bicchiere da ml 250

5.4 Pipette di precisione da ml 50 e 25

5.5 Crogiolo di quarzo o platino

5.6 Carta da filtro senza ceneri

6 Preparazione del campione

La preparazione del campione è quella prevista nella parte seconda metodo A.

7 Modo di operare

7.1 Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Grammi 1 del campione preparato si portano in un pallone Kjeldahl da ml 300 (5.1) e si addizionano di ml 50 di acqua, ml 20 di acido cloridrico concentrato (4.1), ml 5 di acido nitrico concentrato (4.2) ed alcune palline di vetro per regolare l'ebollizione.

Si fa bollire per 30', si aggiungono ml 150 di acqua calda e si fa bollire ancora per alcuni minuti per facilitare la soluzione di tutto il solfato di calcio. Dopo raffreddamento, si trasferisce quantitativamente il liquido in un matraccio da ml 250 (5.2), si porta a volume, si agita e si filtra per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2 Precipitazione

Si trasferiscono ml 50 della soluzione (7.1) (ml 25 se il contenuto in solfati è superiore al 40%) in un bicchiere da 250 ml (5.3), si addizionano ml 50 di acqua e ml 10 di acido cloridrico 1 + 3 (4.3).
Si porta la soluzione all'ebollizione e, agitando continuamente, si aggiungono, goccia a goccia, con una pipetta, ml 15-20 della soluzione di cloruro di bario (4.4). Si lascia in riposo su bagno maria bollente per circa 1 ora, agitando frequentemente.

Filtrare a caldo, su filtro senza ceneri (5.6) trasferire quantitativamente, mediante lavaggi con ml 5-6 di acqua bollente per volta, il precipitato sul filtro; lavare il precipitato ancora con 5-6 ml di acqua bollente per volta fino a scomparsa della reazione dei cloruri nel filtrato
Introdurre il filtro col precipitato nel crogiolo (5.5) preventivamente tarato, essiccare in stufa, a 80 - 90° C, bruciare il filtro e calcinare sino a peso costante.

8. Espressione dei risultati

$$\text{Solfati } (SO_3\ \%) = \frac{A \cdot 0,343 \cdot D \cdot 100}{P}$$

dove :

A = peso in grammi del solfato di Bario

0.343 = fattore di trasformazione $BaSO_4/SO_3$

D = fattore di diluizione

P = peso in grammi del campione analizzato

METODO M
BORO

1. Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità per la determinazione del boro

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i concimi nazionali.

3. Principio

Il boro viene determinato per via volumetrica, per titolazione con soluzione di idrossido di sodio, in presenza di mannite.

4. Reattivi

4.1 Cloruro di bario, soluzione al 16%

4.2 Idrossido di bario in polvere

4.3 Pasta di cellulosa Schleicher e Schüll, o equivalente

4.4 Fenolftaleina, soluzione alcolica 1%

4.5 Rosso metile; soluzione idroalcolica 0,1%

4.6 Idrossido di sodio, soluzione 0,05 N, esente da carbonati

4.7 Acido cloridrico diluito 1 + 5

4.8 Mannite

4.9 Carta da filtro da quantitativa Scleicher e Schüll o equivalente

5. Apparecchiatura

5.1 Buretta di precisione munita di dispositivo atto ad evitare l'inquinamento da anidride carbonica

5.2 Apparecchio di Witt, capace di contenere una beuta da 500 ml

5.3 Imbuto filtrante di Jena 3 G 1 o equivalente

5.4 Normale attrezzatura di laboratorio

6. Modo di operare

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 2,5 g del campione preparato e trasferirli in un bicchiere da 250 ml. Aggiungere 125 ml di acqua e far bollire moderatamente per 10 minuti circa.
Filtrare il liquido ancora caldo su filtro (4.9), raccogliendolo in un bicchiere da 400 ml . Lavare il residuo nel bicchiere e sul filtro, per 6 volte, con acqua bollente, quindi portare il filtrato ad un volume di almeno 200 ml con acqua, e riscaldare sino ad ebollizione incipiente. Aggiungere agitando, 10 ml di soluzione di cloruro di bario (4.1) per precipitare i solfati e i fosfati presenti.
Aggiungere alcune gocce di fenolftaleina (4.4) e, cautamente agitando con una bacchetta di vetro, idrossido di bario in polvere (4.2) fino a reazione alcalina, evitando l'eccesso del reattivo.
Far bollire nel bicchiere scoperto, per almeno 1 h , per allontanare tutta l'ammoniaca eventualmente presente. Aggiungere acqua calda, per mantenere il volume del liquido ad almeno 150 ml. Se la soluzione è colorata per presenza di sostanze organiche, continuare l'ebollizione.
Lasciar raffreddare, aggiungere quindi 1 - 2 cucchiaini di pasta di cellulosa (4.3), spappolandola. Filtrare, mediante l'apparecchio di Witt (5.2), attraverso l'imbuto filtrante (5.3) sul quale è stato previamente fatto aderire un leggero strato di pasta di cellulosa, raccogliendo il filtrato in una beuta da 500 ml.
Lavare il precipitato nella beuta e sul filtro, per 6 volte, con acqua bollente.
Evitare grandi volumi di acqua di lavaggio. Neutralizzare il filtrato con acido cloridrico diluito (4.7) , aggiungere quindi alcune gocce di rosso metile (4.5) e ancora acido cloridrico diluito fino a viraggio.
Aggiungere alcune palline di vetro e far bollire per 10 minuti, per allontanare l'anidride carbonica presente.
Raffreddare in corrente d'acqua fredda la beuta, coperta con un vetro di orologio, lavare il vetro di orologio, la bacchetta e le pareti della beuta e neutralizzare quindi esattamente al rosso metile con idrossido di sodio 0,05 N (4.6)
Aggiungere 20 g di mannite , 1 ml di fenolftaleina, agitare e titolare con idrossido di sodio 0,05 N.
Effettuare una prova in bianco, operando esattamente come per il campione.

7. Espressione dei risultati

$$B\ \% = \frac{(A - B) \cdot 0{,}00054 \cdot 100}{P}$$

dove :

A = ml di NaOH 0,05 N usati nella titolazione del campione

B = ml di NaOH 0,05 N usati nella prova in bianco

0,00054 = gr di Boro corrispondenti a 1 ml di NaOH 0,05 N

P = peso in g del campione

M E T O D O N

RAME-MANGANESE ZINCO-COBALTO - FERRO-MOLIBDENO

1. Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità per la determinazione del rame, manganese, molibdeno, zinco, cobalto e ferro.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti nazionali.

3. Principio

Solubilizzazione dei microelementi per attacco con acido cloridrico e determinazione spettrofotometrica per assorbimento atomico.

4. Reattivi

4.1 Acqua bidistillata

4.2 Acido cloridrico concentrato d = 1.19

4.3 Acido cloridrico 0,5 N

4.4 Acido cloridrico 0,1 N

4.5 Soluzioni standard dei microelementi

4.5.1 Soluzione standard di RAME (1 mg Cu/ml)
Sciogliere 1 g di rame in polvere in 10 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare sino a secchezza e portare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.2 Soluzione standard di MANGANESE (1 mg Mn/ml)
Sciogliere 1,582 g di MnO_2 in 5 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare fino a secchezza e portare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.3 Soluzione standard di ZINCO (1 mg Zn/ml)
Sciogliere 1 g di zinco metallico puro in 10 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare fino a secchezza e portare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.4 Soluzione standard di COBALTO (1 mg Co/ml)
Sciogliere 1 g di cobalto puro in 10 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare sino a secchezza e portare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.5 Soluzione standard di FERRO (1 mg Fe/ml)
Sciogliere 1 g di ferro metallico puro in 10 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare fino a secchezza e portare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.6 Soluzione standard di MOLIBDENO (1 mg Mo/ml)
Sciogliere 1,5 g di anidride molibdica (MoO_3) in 25 ml di acido cloridrico concentrato e diluire a 1 l con acqua. Conservare in bottiglia di polietilene

4.5.7 Diluendo opportunamente le soluzioni standard sopra elencate con acido cloridrico 0,1 N, si preparano almeno 4 soluzioni stándard diluite e si costruiscono le curve di taratura per ciascun elemento.
E' necessario tener conto delle istruzioni fornite con l'apparecchiatura per determinare le concentrazioni delle soluzioni standard diluite, nonchè per eliminare eventuali interferenze.

5. Apparecchiatura

5.1 Spettrofotometro di assorbimento atomico

5.2 Lampade a catodo cavo, specifiche per ciascun elemento

5.3 Gas di alimentazione (Aria/Acetilene)

6. Modo di operare

Sciogliere, in un bicchiere da 150/200 ml, 1 g del campione preparato con 10 ml di acido cloridrico concentrato. Far bollire ed evaporare la soluzione sino a secchezza su piastra riscaldata . Ridisciogliere il residuo con 20 ml di acido cloridrico 0,5 N, facendo bollire moderatamente, se necessario. Filtrare quantitativamente in matraccio tarato da 100 ml, lavando il bicchiere ed il filtro più volte con acqua, portare a volume e agitare.
Dopo aver ottimizzato lo strumento per l'elemento in esame, effettuare la misura sulla soluzione, direttamente o dopo conveniente diluizione con acido cloridrico 0,1 N.

7. Espressione dei risultati

Il risultato si esprime in g per 100 g di campione e si calcola , tenendo conto delle diluizioni, dalla curva di taratura di ciascun elemento.

M E T O D O O

INDICE DI ATTIVITA'(I.A.) NELLA FORMUREA (UREA CONDENSATA CON ALDEIDE FORMICA)

1. Oggetto

Il presente metodo ha per oggetto la determinazione dell'"indice di attivita' (I.A.) nella formurea

2. Campo di applicazione

Il metodo si applica ai concimi nazionali contenenti formurea

3. Principio

L'indice di attivita' (I.A.) è il rapporto fra l'azoto insolubile in acqua fredda (N.I.A.F.), sottratto dell'azoto insolubile in acqua calda (N.I.A.C.), e l'azoto insolubile in acqua fredda (N.I.A.F.), riferito a 100. Le varie solubilità dell'azoto sono determinate in condizioni standard.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata esente da composti azotati qualsiasi e :

4.1 Alcool etilico a 95°

4.2 Soluzione tampone di fosfati a pH = 7,5.
Si prepara sciogliendo in acqua distillata g 14,3 di KH_2PO_4, g 91 di K_2HPO_4, portando al volume di un litro e diluendo successivamente ml 100 di questa soluzione ad un litro.

4.3 Carbonato di calcio p.a.

4.4 Filtri Whatman N° 2 ∅ cm 11 e Whatman a pieghe N°12 ∅ cm 15 o equivalenti

4.5 Celite coadiuvante di filtrazione

5. Apparecchiatura

5.1 Bagno maria

5.2 Imbuto di vetro ∅ cm 7,5 per filtrazioni rapide con insenature interne, angolo 60°

5.3 Pallone tarato da 250 ml

5.4 Bicchiere da 50 ml

5.5 Bicchiere a forma alta da 200 ml

6. Preparazione del campione

Vedi metodo A

7. Modo di operare

7.1 Determinazione dell'azoto insolubile in acqua fredda(N.I.A.F.)

7.1.1. Preparazione del residuo insolubile

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 1 o 1,4 g a seconda del titolo in azoto del campione preparato e trasferirli nel bicchiere da 50 ml (5.4.). Inumidire con alcool etilico (4.1), aggiungere 20 ml di acqua distillata alla temperatura di 25°C ± 2, agitare con una bacchetta di vetro e lasciare a sè, alla medesima temperatura, per 15 minuti, agitando ogni 5 minuti. Trascorso questo tempo filtrare usando l'imbuto a filtrazione rapida (5.2) su filtro Whatman N° 2 (4.4) e lavare per decantazione il residuo 4 o 5 volte con acqua distillata a 25°C ± 2. Trasferire poi quantitativamente il residuo sul filtro e continuare il lavaggio fino ad ottenere un volume di filtrato pari a 250 ml.

7.1.2. Analisi del residuo

Determinare sul residuo contenuto nel filtro l'azoto totale secondo il metodo 2.3, della parte prima.

7.1.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.1.4. Calcolo

$$N.I.A.F.\ \% = \frac{(a - A) \cdot 0,0014 \cdot D \cdot 100}{P}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N utilizzati nella prova in bianco

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N utilizzati nella titolazione

0,0014 = equivalente volumetrico

D = fattore di diluizione

P = peso del campione espresso in grammi

7.2. Determinazione dell'azoto insolubile in acqua calda (N.I.A.C.)

7.2.1. Preparazione del residuo insolubile

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, una quantità di campione preparato equivalente a 0,1200 g di azoto insolubile in acqua fredda (N.I.A.F.) e trasferirla nel bicchiere da 200 ml a forma alta (5.5.) Se il concime in esame è un concime composto, aggiungere circa 0,5 g di $CaCO_3$ (4.3.). Portare una quantità conveniente di soluzione tampone (4.2.) all'ebollizione, prelevarne 100 ml con un cilindro e aggiungerli, agitando con una bacchetta di vetro, alla sostanza contenuta nel bicchiere. Coprire con un vetro da orologio ed immergere immediatamente il bicchiere nel bagno-maria bollente (5.1.) in modo che il livello del liquido contenuto nel bicchiere sia inferiore al livello dell'acqua nel bagno maria. Mantenere il bagno all'ebollizione per avere nel bicchiere una temperatura di circa 98-100°C, ed agitare con la bacchetta di vetro ogni 10 minuti. Dopo 30 minuti esatti togliere il bicchiere dal bagno e filtrare immediatamente su filtro a pieghe Whatman N° 12 (4.4.). Se il tempo di filtrazione superasse i 4 minuti, ripetere la prova, aggiungendo al bicchiere, prima della filtrazione ed agitando, 1 g di "Celite" (4.5.) . Lavare il

residuo, trasferirlo quantitativamente sul filtro, con acqua bollente, impiegandone in tutto 100 ml. Il lavaggio va completato prima che il filtrato diventi opalescente o che la sua temperatura scenda sotto i 60°C.

7.2.2. Analisi del residuo

Vedi 7.1.2.

7.2.3. Prova in bianco

Vedi 7.1.3.

7.2.4. Calcolo

$$N.I.A.C.\ \% = \frac{(a - A) \cdot 0{,}0014 \cdot D \cdot 100}{P}$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato che in 7.1.4.

8 Calcolo dell'Indice di Attività (I.A.)

$$I.A. = \frac{N.I.A.F. - N.I.A.C.}{N.I.A.F.} \cdot 100$$

Il Ministro dell'agricoltura e delle foreste
PANDOLFI

86A2397

GIUSEPPE MARZIALE, *direttore*

DINO EGIDIO MARTINA, *redattore*
FRANCESCO NOCITA, *vice redattore*

(7651698) Roma - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - S.

(c. m. 411200861800)

L. 6.600